

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002 年 9 月 26 日 (26.09.2002)

PCT

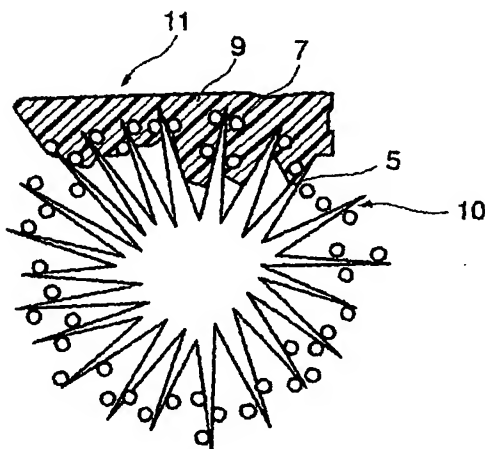
(10) 国際公開番号  
WO 02/075831 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H01M 4/96, 4/88, 4/10 (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 吉武 務 (YOSHITAKE, Tsutomu) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 久保佳実 (KUBO, Yoshimi) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 飯島 澄男 (IIJIMA, Sumio) [JP/JP]; 〒468-0011 愛知県名古屋市中天白区平針 1-1 1 1 0-4 0 2 Aichi (JP). 湯田坂 雅子 (YUDASAKA, Masako) [JP/JP]; 〒300-2635 茨城県つくば市東光台 2-8-3 Ibaraki (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/02619
- (22) 国際出願日: 2002 年 3 月 19 日 (19.03.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2001-78196 2001 年 3 月 19 日 (19.03.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本電気株式会社 (NEC CORPORATION) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 Tokyo (JP). 科学技術振興事業団 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORPORATION) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県川口市本町四丁目 1 番 8 号 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 池田 憲保, 外 (IKEDA, Noriyasu et al.); 〒105-0003 東京都港区西新橋 1 丁目 4 番 1 0 号 第三森ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

[続葉有]

(54) Title: FUEL CELL ELECTRODE, AND FUEL CELL COMPRISING THE ELECTRODE

(54) 発明の名称: 燃料電池用電極及びそれを用いた燃料電池



(57) Abstract: A solid polymer electrolyte-catalyst composite electrode which is composed of carbon particles carrying a solid polymer electrolyte and a catalytic material. The solid polymer fuel cell electrode contains carbon particles which are monolayer carbon nano-horn aggregates in which monolayer carbon nano-horns made up of monolayer carbon nano-tubes of a unique structure having a conical shape at one end are aggregated into balls. A solid polymer fuel cell using the electrode is also disclosed.

(57) 要約:

固体高分子電解質と触媒物質を担持した炭素微粒子からなる固体高分子電解質-触媒複合電極において、一端が円錐形状を備えた特異な構造の単層カーボンナノチューブからなる単層カーボンナノホーンが球状に集合してなる単層カーボンナノホーン集合体を炭素粒子に用いた固体高分子型燃料電池用電極、及び、それを用いた固体高分子型燃料電池を提供する。



添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

## 燃料電池用電極及びそれを用いた燃料電池

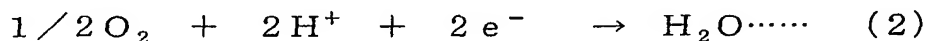
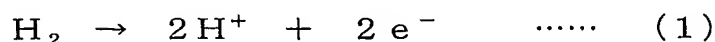
## 技術分野：

本発明は、燃料電池用電極およびそれを用いた燃料電池に関する。

## 背景技術：

燃料電池は、主に正極および負極と、両者の間に有する電解質（電解液）から構成され、正極に酸化剤としての酸素（または空気）を、負極に燃料としての水素を供給して電気化学反応により発電する。

各電極で生じる電気化学反応は、負極では下記（１）式で示す反応が生じ、また、正極では下記（２）式で示す反応が生じる。



燃料電池は、電解質の違いによって多くの種類に分類されるが、一般的には、アルカリ型、固体高分子電解質型、リン酸型、熔融炭酸塩型、固体電解質型に大別される。なかでも、固体高分子型燃料電池は、常温・常圧で $1\text{ A/cm}^2$ 以上の高出力を得ることができることから現在注目されている。固体高分子型燃料電池は、パーフルオロスルホン酸膜等のイオン交換膜を電解質とし、このイオン交換膜の両面に負極と正極の各電極を接合して構成される。この両電極は、触媒物質が担持された炭素物質と高分子固体電解質との混合体より構成されている。

この構成において負極に供給された水素ガスは、電極中の細孔を通過して触媒に達し、触媒により電子を放出して水素イオンとなる。水素イオンは電極中の電解質及び両電極間の固体高分子電解質膜を通して正極に達し、正極に供給された酸素と外部回路より流れ込む電子と反応して前記反応式のように水を生じる。

一方、水素より放出された電子は、電極中の触媒担体を通して外部回路へ導き出され、外部回路より正極に流れ込む。この結果、外部回路では負極から正極へ向かって電子が流れ電力が取り出される。

このような固体高分子型燃料電池の特性を向上させるためには、触媒活性の高い触媒物質を用いることが重要であるが、その他に、電極の特性を向上させることも重要となる。即ち、電極反応に利用される水素ガス、及び、酸素ガスの電極中での拡散性が高いことに加え、電極反応によって生じた水素イオン、及び、電子の伝導性が高いことが要求される。このため、上記電極は触媒物質の担持された炭素物質と固体高分子電解質とが複合された多孔質構造となっており、内部に多くの細孔を有している。そして、炭素物質は電子の伝導チャネルとなり、固体高分子電解質は水素イオンの伝導チャネルとなる。さらに、内部の細孔は、酸素ガス、水素ガス、及び、精製された水の供給排出チャネルとしての役割を担う。従って、電極の微細構造や製造方法の改善、電極中の固体高分子電解質量の調節等が特性向上のための重要な要素となる。

前述した電極の微細構造については、炭素物質の性状や微細構造によって触媒物質の担持量や分散状態が異なり、触媒活性が大きく異なってくる。また、細孔分布等炭素物質の構造によって、反応ガス、水素イオン、電子の伝導性が変化するため、燃料電池の特性は大きく変化することになる。例えば、炭素物質の平均粒径が大きく電極中の比表面積が小さい場合には、担持される触媒物質の量が減少するとともに分散状態が低下して、燃料電池特性が低下する傾向がある。一方、炭素物質の平均粒径及び細孔のサイズが極端に小さい場合には、比表面積は非常に高くなり触媒物質の担持量は増えるが、反応ガス等の伝導性が極端に低くなること、及び、微小細孔内部に固体高分子電解質が侵入できないため触媒の利用効率が低下して、燃料電池特性を向上させることが難しくなる傾向がある。

従って、炭素物質の構造や形状を最適化しなければ燃料電池、固体高分子型燃料電池の性能を十分に引き出すことはできない。

しかしながら、これまでは固体高分子型燃料電池用電極の炭素物質の微細構造と燃料電池の特性との相関についてはほとんど検討されてこなかった。このため、活性炭をはじめとして各種の炭素物質を用いた固体高分子型燃料電池が製造されその特性が検討されてきたが、いまだ最適な特性が得られていないのが現状である。

発明の開示：

そこで、本発明の一目的は、触媒物質が高度な分散状態で担持されて高い触媒活性を示すとともに、電極を構成したときにガス拡散性に優れ、さらに水素イオン伝導性及び電子移動性が高い電極となるような燃料電池用電極を提供することにある。

また、本発明のもう一つの目的は、前記燃料電池用電極の製造方法を提供することにある。

また、本発明のさらにもう一つの目的は、前記燃料電池用電極を用いた燃料電池を提供することにある。

さらに、本発明の別の目的は、前記燃料電池用電極を用いた燃料電池の製造方法を提供することにある。

本発明の第1の態様によれば、固体高分子電解質と触媒物質を担持した炭素粒子からなる固体高分子電解質－触媒複合電極であって、前記炭素微粒子に単層カーボンナノホーンが球状に集合してなる単層カーボンナノホーン集合体を用いることを特徴とした固体高分子型燃料電池用電極が得られる。

また、本発明の第2の態様によれば、固体高分子電解質膜の両面に電極を配した固体高分子型燃料電池において、前記電極のうちの少なくとも一方の電極は、固体高分子電解質と触媒物質を担持した炭素粒子からなる触媒層を、ガス拡散層の片面に形成した電極であって、前記触媒層における炭素粒子に単層カーボンナノホーンが球状に集合してなる単層カーボンナノホーン集合体を用いることを特徴とした固体高分子型燃料電池が得られる。

また、本発明の第3の態様によれば、前記いずれか一つの固体高分子型燃料電池用電極を用いた固体高分子型燃料電池の製造方法であって、前記単層カーボンナノホーン集合体を用いた固体高分子電解質－触媒複合電極を固体高分子電解質膜に成形圧着して電極－電解質接合体を作製することを特徴とした固体高分子型燃料電池の製造方法が得られる。

また、本発明の第4の態様によれば、金及び白金族金属の内の少なくとも一種又はその合金の有機化合物溶液又は混合溶液に単層カーボンナノホーン集合体を混合し、還元剤を添加して、金又は白金族金属又はその合金の微粒子を生成し、

前記単層カーボンナノホーン集合体に担持させた触媒担持炭素粒子を生成し、高分子電解質のコロイド状分散液に添加して、前記炭素粒子の表面にコロイドを吸着させ、当該コロイド溶液をペースト状とし、カーボンペーパー上に塗布して加熱乾燥することを特徴とする固体高分子型燃料電池用電極の製造方法が得られる。

また、本発明の第5の態様によれば、金及び白金族金属の内の少なくとも一種又はその合金の有機化合物溶液又は混合溶液に単層カーボンナノホーン集合体を混合し、還元剤を添加して、金又は白金族金属、又はその合金の微粒子を生成し、前記単層カーボンナノホーン集合体に担持させた触媒担持炭素粒子を生成し、高分子電解質のコロイド状分散液に添加して、前記炭素粒子の表面にコロイドを吸着させ、当該コロイド溶液をペースト状とし、カーボンペーパー上に塗布して加熱乾燥し、固体高分子電解質シートの少なくとも一面に圧着して、単セルを製造することを特徴とする固体高分子型燃料電池の製造方法が得られる。

また、本発明の第6の態様によれば、少なくとも触媒物質を担持した炭素物質を有する燃料電池用電極において、前記炭素物質として、炭素原子からなる六員環が回転体形状を構成し、該回転体形状の少なくとも一端が閉じた炭素分子が、少なくとも一種以上集合した集合体を含むことを特徴とする燃料電池用電極が得られる。

また、本発明の第7の態様によれば、少なくとも触媒物質を担持した炭素物質を有する燃料電池用電極において、前記炭素物質として、炭素原子からなる六員環から構成される回転体形状の炭素分子が、少なくとも一種以上球状に集合した集合体を含むことを特徴とする燃料電池用電極が得られる。

また、本発明の第8の態様によれば、前記いずれか一つの燃料電池用電極を用いたことを特徴とする燃料電池が得られる。

また、本発明の第9の態様によれば、前記燃料電池用電極において、炭素物質と固体高分子電解質とで複合体を形成していることを特徴とする固体高分子型燃料電池用電極が得られる。

また、本発明の第10の態様によれば、前記固体高分子型燃料電池用電極を用いたことを特徴とする固体高分子型燃料電池が得られる。

また、本発明の第11の態様によれば、固体高分子電解質膜の両面に電極を配

した固体高分子型燃料電池において、前記電極のうち少なくとも一方の電極は、触媒物質を担持した炭素物質と固体高分子電解質を含む触媒層を、ガス拡散層の片面に形成した電極であって、前記触媒層における炭素物質として、炭素原子からなる六員環が回転体形状を構成し、該回転体形状の少なくとも一端が閉じた炭素分子が、少なくとも一種集合した集合体を用いることを特徴とした固体高分子型燃料電池が得られる。

また、本発明の第 12 の態様によれば、固体高分子電解質膜の両面に電極を配した固体高分子型燃料電池において、前記電極のうち少なくとも一方の電極は、触媒物質を担持した炭素物質と固体高分子電解質を含む触媒層を、ガス拡散層の片面に形成した電極であって、前記触媒層における炭素物質として、炭素原子からなる六員環から構成される回転体形状の炭素分子が、少なくとも一種球状に集合した集合体を用いることを特徴とした固体高分子型燃料電池が得られる。

また、本発明の第 13 の態様によれば、少なくとも触媒物質を担持した炭素物質を有する燃料電池用電極において、前記炭素物質として、カーボンナノホーン集合体を含むことを特徴とする燃料電池用電極が得られる。

また、本発明の第 14 の態様によれば、前記いずれか一つの燃料電池用電極において、前記燃料電池用電極は、炭素物質と固体高分子電解質とで複合体を形成していることを特徴とする固体高分子型燃料電池用電極が得られる。

また、本発明の第 15 の態様によれば、前記いずれかの燃料電池用電極を用いたことを特徴とする燃料電池が得られる。

また、本発明の第 16 の態様によれば、前記固体高分子型燃料電池用電極を用いることを特徴とする固体高分子型燃料電池が得られる。

また、本発明の第 17 の態様によれば、固体高分子電解質膜の両面に電極を配した固体高分子型燃料電池において、前記電極のうち少なくとも一方の電極は、触媒物質を担持した炭素物質と固体高分子電解質を含む触媒層を、ガス拡散層の片面に形成した電極であって、前記触媒層における炭素物質として、カーボンナノホーン集合体を用いたことを特徴とする固体高分子型燃料電池が得られる。

また、本発明の第 18 の態様によれば、燃料電池を用途として用いることを特徴とするカーボンナノホーン集合体 that 得られる。

また、本発明の第 19 の態様によれば、燃料電池の電極材料として用いることを特徴とするカーボンナノホーン集合体を得られる。

また、本発明の第 20 の態様によれば、固体高分子型燃料電池を用途として用いることを特徴とするカーボンナノホーン集合体を得られる。

また、本発明の第 21 の態様によれば、固体高分子型燃料電池の電極材料として用いることを特徴とするカーボンナノホーン集合体を得られる。

また、本発明の第 22 の態様によれば、前記固体高分子型燃料電池用電極を用いた固体高分子型燃料電池の製造方法であって、前記カーボンナノホーン集合体を用いた固体高分子電解質－触媒複合電極を固体高分子電解質膜に成形圧着して電極－電解質接合体を作製することを特徴とした固体高分子型燃料電池の製造方法が得られる。

図面の簡単な説明：

第 1 図は本発明の単層カーボンナノホーン集合体を固体高分子電解質－触媒複合電極に用いた状態の一例を示す概念図；

第 2 図は本発明の単層カーボンナノホーン集合体を固体高分子電解質－触媒複合電極に用いた固体高分子型燃料電池の電極－電解質接合体の基本構造の一例を示す図；及び

第 3 図は本発明のカーボンナノホーン集合体を燃料電池用電極に用いた状態の一例を示す概念図である。

発明を実施するための最良の形態：

以下に本発明の燃料電池用電極及びそれを用いた燃料電池について図面を用いて詳細に説明する。

本発明は、少なくとも触媒物質を担持した炭素物質を有する燃料電池用電極において、前記炭素物質として、炭素原子からなる六員環が回転体形状を構成し、この回転体形状の少なくとも一端が閉じた炭素分子が、少なくとも一種以上集合した集合体を含むことを特徴としている。

ここで、本発明において、炭素原子からなる六員環が構成する回転体形状とは、

回転体形状の表面に沿って炭素原子からなる六員環が並んだ構造である。即ち、回転体形状を構成する面に、六員環平面に沿って並んだ状態である。ここでいう回転体形状とは、必ずしも完全な円柱や円錐を意味するわけではなく、径が一定でなく不規則な形状や、折れ曲がった形状やゆがんだ形状、または側面がまっすぐでなく凸凹を有するもの等がある。また断面の形状は、必ずしも完全な円ではなく、楕円形状や、断面の場所によって異なる形状の場合もある。また炭素原子からなる六員環は、必ずしも規則正しく並んでいるとは限らず、不規則に並んでいる場合もある。さらに、六員環の配列が軸に対して必ずしも垂直、あるいは決まった角度で配列しているとは限らず、不規則である場合もある。軸に対して六員環が螺旋状に配列している場合もある。

そして、炭素分子は、少なくともその一端が閉じている場合がある。どのような形状でも閉じることも考えられるが、その形状が円錐形状で閉じている場合がある。少なくともその一端に、炭素の五員環、七員環等が存在し、閉じていることが考えられる。しかしながら、閉じていない場合もあれば他の形状で閉じている場合も含まれる。

そしてこの炭素分子が、少なくとも一種以上集合し集合体を形成する。同形状の炭素分子だけが集合する場合も、異種形状、例えば異なる回転体形状を持つ炭素分子が集合する場合もある。また、ここでいう炭素分子以外の異なる物質が含まれて集合する場合もある。集合するとは、炭素分子が何らかの力でお互いに引きつけられて集まっている状態である。何らかの力とは、例えばファンデルワールス力があるが、その他の分子同士に働きうる力のどんなものでもよい。さらに炭素分子は、球状に集合している場合がある。ここでいう球状とは、必ずしも真球を意味するわけではなく、楕円形状、ドーナツ形状その他の様々な形状に集合している場合が考えられる。例えば、球状に集合した場合の中心部分の構造は明らかではなく、中空である場合も、中心付近まで炭素分子が詰まっている場合も考えられる。さらには、中心付近には、炭素分子ではなく、カーボンナノチューブが蹴鞠のように丸くなって中心部を形成していることも考えられる。

また、炭素分子が球状に集合している場合には、放射状に集合しているものが好ましい。放射状とは、炭素分子の軸方向が球の半径を構成するように一端を外

側に向けて集合している等の状態である。一端が閉じている場合には、閉じている一端側を外側に向けて集合していることが考えられる。例えば、炭素分子の一端が円錐形状で閉じている場合には、その円錐の頂点側を外側に向けて放射状に集合している場合が考えられる。

以上述べた特異な構造を有する集合体は、非常に大きい比表面積をもつ。そしてこの集合体を燃料電池用電極の炭素物質として用いた際に、後述するように、燃料電池の特性を大幅に向上させることができる。

一般に、燃料電池用の電極として炭素物質を用いる場合、触媒物質は炭素物質の表面に吸着するので、例えば、炭素物質の平均粒径を小さくすることによって、比表面積を大きくすると、触媒物質の吸着量が増えて燃料電池の性能向上に有利となることが期待される。

しかしながら、特に電解質として固体高分子電解質を用いる固体高分子電解質—触媒電極においては、水素イオンの伝導を担う固体高分子電解質がサイズの小さすぎる細孔内に侵入することができないという問題が発生する。

このため、非常に小さい細孔内ではたとえ電極反応によって水素イオンが生成されても電極中の固体高分子電解質に伝達されず、その結果、水素イオンが正極に到達できないことになり、燃料電池の性能を向上させることができない。

すなわち、燃料電池の電極での反応は、電極（炭素物質）、触媒、電解質の三相共存した状態でなければうまく進行しない。しかしながら、この三相共存状態をつくることは非常に困難であり、先に述べたように、従来では炭素粒子と燃料電池の特性の最適化はなされておらず、単に炭素物質の粒径や表面積を制御するといっただけでは、燃料電池用の電極として最適な構造を見いだすことができなかった。

すなわち、例えば単に極めて大きな比表面積を持つというだけでは電極、触媒、電解質の三相共存状態を達成することは不可能であり、燃料電池の特性を向上させることは不可能である。

本発明の発明者は、鋭意検討の結果、先に述べた炭素分子が集合した集合体を燃料電池用電極に用いた場合には、先に述べた三相共存状態を形成することができ、触媒の利用効率が大幅に向上することができることを見いだした。すなわち、

燃料電池用電極の炭素物質として本発明の集合体を用いた場合、触媒物質が担持されるサイトの大きさや形状、担持される触媒物質の量、分散性、また電解質が侵入するサイトの大きさや形状、侵入する電解質の量、分散性すべてにおいて、先に述べた三相共存状態を形成するのに最適であり、燃料電池用電極として好適な構造を形成することができることを見いだしたものである。

また、本発明は、少なくとも触媒物質を担持した炭素粒子を有する燃料電池用電極において、炭素粒子として、カーボンナノホーン集合体を含むことを特徴としている。

最近、本出願の発明者らによって、特開 2001-64004 号公報にみられるように、炭素原子のみからなる新しい炭素同位体である単層カーボンナノホーンが球状に集合してなる単層カーボンナノホーン構造体が発見された。同公報には、単層カーボンナノホーン構造体の用途として、活性炭、炭素繊維、活性炭素繊維、さらにフラーレン、カーボンナノチューブが使われている広範な分野にわたると記載されている。そして応用例として触媒担体材料が挙げられている。しかしながら、前述のように、燃料電池の電極として使用する場合、例えば単に極めて大きな比表面積を持つというだけでは電極、触媒、電解質の三相共存状態を達成することは不可能であり、燃料電池の特性を向上させることは不可能である。

本発明の発明者は、鋭意検討の結果、カーボンナノホーン集合体を燃料電池用電極に用いた場合には、先に述べた三相共存状態を形成することができ、触媒の利用効率が大幅に向上することができることを見いだした。すなわち、燃料電池用電極の炭素粒子としてカーボンナノホーン集合体を用いた場合、触媒物質が担持されるサイトの大きさや形状、担持される触媒物質の量、分散性、また電解質が侵入するサイトの大きさや形状、侵入する電解質の量、分散性すべてにおいて、先に述べた三相共存状態を形成するのに最適であり、燃料電池用電極として好適な構造を形成することができることを見いだした。

ここでいうカーボンナノホーン集合体とは、カーボンナノホーンが集合したものである。ここでいう集合とは、カーボンナノホーンに働くあらゆる力、例えばファンデルワールス力により複数のカーボンナノホーンが集まっている状態である。また、カーボンナノホーン集合体はカーボンナノホーンが球状に集合したもの

のが考えられる。ここでいう球状とは、必ずしも真球という意味ではなく、楕円形状、ドーナツ状等その他の様々な形状に集合しているものも含まれる。ここでいうカーボンナノホーンは、カーボンナノチューブ状の管状体を有しており、軸方向の長さが10 nm～80 nm程度、または30～50 nm程度のものである。

第1図を参照すると、これらカーボンナノホーン5は、それぞれファンデルワールス力によって放射状に集合している。カーボンナノホーン集合体10が球状に近い場合には、その半径方向と、カーボンナノホーン5の管状体の軸方向とが、ほぼ平行、平行に近い状態に集合している。すなわち、カーボンナノホーン5の一端が、外側に突き出るように放射状の構造となってカーボンナノホーン集合体10を形成している。このような特異な構造をとるため、非常に大きな比表面積を有するだけでなく、好適な量や種類、分散状態で触媒物質と電解質を一体化させた構造を形成することができる。なお、第1図において、触媒物質7、及び、固体高分子電解質9はカーボンナノホーン集合体10の一部のみに設けられているように図示されているが、実際にはカーボンナノホーン集合体10全体に形成されている。

また、カーボンナノホーン集合体10の構造、特に中心部の構造については定かでない。中心部ではカーボンナノホーン5同士が化学的に結合している、またはカーボンナノチューブが蹴鞠のように丸まっているような形状も考えられるが、これら中心部の構造によって制限されるものではない。または、中心部が中空となっているものも考えられる。

さらに上記した集合体やカーボンナノホーン集合体10は、複数の集合体が凝集して2次集合体を形成する場合がある。このような2次集合体が固体電解質に複数存在して電極構造を構成する。しかし、これら2次集合体内部にも、触媒物質7をその内部にまで効率良く担持させることができる。また固体高分子電解質9も、同様に2次集合体内部にまで侵入することもでき、優れた触媒効率を得ることが可能である。この場合には、集合体がばらばらに分散した形で固体高分子電解質9と一体化している場合と同様、高い触媒効率を得ることができる。

なお、ここでいう集合体とは、先に述べた炭素分子が集合した集合体を意味するが、カーボンナノホーン集合体10も含んでいる。

また、本発明の炭素分子やカーボンナノホーン 5 の一部が複数凝集し融合する場合がある。ここでいう融合とは、炭素分子の一部、またはカーボンナノホーン 5 の一部が何らかのエネルギーが加えられたために化学的に結合する、またはただ単に凝集した状態よりも強い力でくっついているような状態である。この場合には、ひとつひとつがばらばらに分散した形で固体高分子電解質と一体化されている場合と同様に、融合した部分の内部までも触媒物質がちょうど良く担持されたり、固体高分子電解質が侵入することができ、高い触媒効率を示すことができる。

また、固体高分子電解質 9 と一体化するとは、固体高分子電解質 9 中に適度な分散性を有して混合している状態である。

カーボンナノホーン 5 における、カーボンナノチューブ状の管状体とは、一般的なカーボンナノチューブのように必ずしも径が一定の円筒部を有するとは限らない。チューブ径が一定ではなく、不規則に折れ曲がっている場合もあるし、径が一定の円筒部分と径が一定でない部分の両方が混在するものも含まれる。

カーボンナノチューブ部、すなわち、系が一定である円筒部を有するカーボンナノホーン 5 では、径が一定でなく折れ曲がっている場合と同じ間隔で集合している場合で比べると、壁間のスペースが大きくなるので、例えば粘性の高い電解質を用いる場合にでも容易にカーボンナノホーン 5 間に侵入させることができる等の利点がある。また径が不規則または折れ曲がっているカーボンナノホーン 5 が集合してなるカーボンナノホーン集合体 10 の場合には、カーボンナノホーン 5 同士が折れ曲がった部分で引っかかってくっつきやすい点があるため、結着性のよい電極構造 11 を得ることができる等の利点がある。

さらに、カーボンナノホーン 5 は、その管状体が単層構造、または複層構造の場合がある。ここでいう単層、複層構造とは、カーボンナノチューブでの単層、複層と同じ意味を有し、カーボンナノチューブ状の管状体が一層のものが単層、二層以上が複層である。単層構造では、管状体の厚みは炭素原子一個の大きさに相当する厚みであり、複層構造では、炭素原子一個の大きさに相当する厚みの管状体が複数同心円状に並んだ構造等となり厚みも増してくる。

単層構造の場合には、それぞれのカーボンナノホーン 5 の径が細い構造となる

ため、より表面積を大きくすることができる。細かい触媒物質 7 を多く、そして高い分散性で吸着させることが可能である等の利点がある。複層の場合には、カーボンナノホーン 5 の管状体が密度の高い構造となるため、単層に比べて強固な構造となる。これは、製造条件、例えば雰囲気や温度を調整することにより、単層、複層構造を形成することができる。

さらに、本発明の炭素分子やカーボンナノホーンはその一端が円錐形状で閉じられているものを用いることもできる。この場合、円錐の母線と母線とのなす角が、 $15 \sim 40^\circ$  が好ましいが、特に制限はない。この場合、第 1 図に示すように、カーボンナノホーン集合体 10 は、各々の円錐部間に働くファンデルワールス力によって複数のものがチューブを中心にし、円錐部が角（ホーン）のように表面に突き出るような構成となる。

本発明の炭素分子が集合した集合体も同様の構成となる。その際、触媒物質 7 はカーボンナノホーン集合体 10 には、各カーボンナノホーン 5 の円錐部に担持される。炭素分子からなる集合体である場合には、同様に各炭素分子に担持される。そして、球状で三次元的な構造を有するこのような構造により、触媒物質の量を非常に多く担持することができる。また、例えば、第 1 図の構成では、固体高分子電解質 9 は単層カーボンナノホーン集合体の外部から内部に向かって侵入していくが、各単層カーボンナノホーン 5 が円錐状になって先端が細くなっている、逆にいえば、先端ほど空間が広がっているので、外部から容易に侵入することができる。このため、触媒物質 7 が担持されている部分には固体高分子電解質 9 がほぼ完全に存在した構造になっている。これによって触媒物質 7 と固体高分子電解質 9 との接触面積、すなわち反応面積が大きくなり、電極反応によって発生した水素イオンが有効に固体電解質に伝達されて触媒利用効率を向上させることが可能となる。

さらに、本発明の炭素分子やカーボンナノホーン 5 は、その一端の円錐形状の頂角が大きくなった形状、もしくは、円錐形状の頂角が丸まった形状で終端されている場合がある。これは、先に述べた円錐形状で閉じているものと異なり、頂角を形成する頂点とれて丸まっているものである。あるいは、集合体、カーボンナノホーン集合体 10 の表面に角状の突起は見られず、かなりなめらかな表面を

有しているものである。この種類の集合体を電極に用いた場合には、円錐形状で閉じられた構造と同様の触媒吸着特性が得られることに加えて、表面がなめらかであるため、集合体、あるいは、カーボンナノホーン集合体10の流動体、相溶性は向上する等の利点がある。

また、これらの先端部の形状での違いは、不活性ガスの雰囲気と圧力、温度の条件を変化させることにより制御することができる。

本発明の炭素分子、あるいは、カーボンナノホーン5の軸方向の長さは、10～80nmの場合がある。さらには30～50nmの場合もある。これは通常のカーボンナノチューブよりも短く、その形状によるファンデルワールス力のために集合体を形成しやすいということも考えられるが定かではない。また、炭素分子、カーボンナノホーンの軸方向に直交する外径は、1～10nmである。ここでいう外径とは、本発明の炭素分子を構成する回転体形状の外径、またはカーボンナノホーン5の管状体の最外側での直径を意味する。しかしながら、必ずしも完全な円ではなく楕円やその他の形状も考えられ、その場合には、中心または中心付近を通る長い径を言うが、これらの径の数値に限定されるものではない。

また、隣接する炭素分子、または隣接するカーボンナノホーン5同士の壁間距離は、0.3～1nmである場合がある。ここでいう壁間距離とは、集合体を形成する炭素分子、あるいは、カーボンナノホーン集合体10を形成するカーボンナノホーン5の壁の外側と外側の間隔のことである。隣接するとは、集合体を形成した炭素分子が隣りあった炭素分子、あるいは、カーボンナノホーン5と隣りあうカーボンナノホーン5を意味する。これは、炭素分子、あるいは、カーボンナノホーン5の形状によっては、その壁間距離が変化することが考えられる。例えば、カーボンナノホーン5の管状体がほとんど径が一定ではなく円錐形状であり、頂点を外側に向けて集合している場合には、カーボンナノホーン集合体10の真ん中に近い部分では、カーボンナノホーン5同士の隣接する壁間距離は小さく、外側に向かうに従って壁間距離は大きくなる。しかし、ここでは、炭素分子や、カーボンナノホーン5の付け根部分での距離を隣接するカーボンナノホーン5の壁間距離という。従って多くのカーボンナノホーン5が集合して、表面に密に突き出ているような場合には、壁間距離は非常に小さくなるが、カーボンナノ

ホーン5が疎に集合しているような場合には、壁間距離は大きくなる。壁間距離は、少なくとも炭素と炭素の結合距離 $1.54\text{ \AA}$ 以上となる。

しかしながら、これらの緒物性は、用いる燃料電池の種類や目的に応じて様々な範囲のものをを用いることができ、これらの大きさによって制限されるものではない。

炭素分子からなる集合体、あるいは、カーボンナノホーン集合体10の外径は、 $10\sim 200\text{ nm}$ である。しかしながら、前述したように、これら集合体は、必ずしも球状に集合しているわけではなく、その形状により、異なる大きさが考えられる。そしてその外径も上記した数値に限定されない。

また、本発明の炭素分子、カーボンナノホーン10のアスペクト比は50以下となる場合がある。ここでいうアスペクト比とは、軸に直交する径に対する軸方向の長さの比である。すなわち、軸方向の長さ／外径である。

これら以上述べたあらゆる種類の炭素分子、あらゆる種類のカーボンナノホーン5が、同種類、同形状、異種、異なる形状どのような組み合わせで用いても良く、それらがどのような割合、どのような量で集合した集合体であっても、用途によって好適な触媒物質や固体電解質を選択することによって燃料電池電極として優れた特性を得ることができる。

これら集合体を炭素物質として用い、固体高分子電解質－触媒複合電極を構成すると、集合体が凝集した2次集合体となる場合がある。この2次集合体同士の間には数nmから数十nm程度の細孔が存在するため、複合電極は多孔質構造となる。そして、細孔部分が酸素や水素などの反応ガスのチャネルとして有効に寄与する。このように2次集合体を形成した場合には、触媒物質が2次集合体の内部にまで担持され、さらに固体高分子電解質も2次集合体内部にまで侵入することができるため、優れた触媒効率を得ることができる。

このように、本発明では特異な構造を有する単層カーボンナノホーン集合体、炭素分子からなる集合体、カーボンナノホーン集合体を固体高分子電解質－触媒複合電極の炭素物質に用いることにより、触媒利用効率を高めることができるとともに、反応ガスの供給能が高くなるような細孔分布が自然に形成できるために、固体高分子型燃料電池用電極として非常に望ましい構成となる。

また、本発明における炭素分子、あるいは、カーボンナノホーン集合体は、通常、室温、760 Torrの不活性ガス雰囲気中で、グラファイト等の固体状炭素単体物質をターゲットとするレーザー蒸発法（レーザーアブレーション法）によって製造することができる。また、各炭素分子、あるいは、カーボンナノホーンの形状、径の大きさ、長さ、先端部の形状、炭素分子やカーボンナノホーン間の間隔、及び、炭素分子やカーボンナノホーン集合体間の細孔の大きさはレーザー蒸発法による製造条件や製造後の酸化処理等によって様々に制御することが可能である。また、このカーボンナノホーン集合体の各カーボンナノホーンをグラファイトナノホーンにすることもできるが、この場合には電気伝導性が向上して電極の性能をさらに向上させることができる。さらに、上記単層カーボンナノホーン集合体を炭素繊維またはカーボンナノファイバーなどに担持することによって固体高分子電解質－触媒複合電極の微細構造を調整することもできる。この場合の担持方法としては、真空中雰囲気等の熱処理によって単層カーボンナノホーンの先端を炭素繊維またはカーボンナノファイバーに融合させる等の方法がある。また、炭素分子、あるいは、カーボンナノホーン集合体10は少なくとも一部に不完全部、を有することを特徴としている。ここでいう不完全部とは、炭素分子、あるいはカーボンナノホーン5を構成する炭素原子の六員環構造の炭素－炭素結合が一部切断されたり、炭素原子が、例えば一個なくなってしまう等、構造上乱れたものである。空位を形成したり、他の分子種との結合を形成する場合もある。また、上記の不完全部が炭素六員環配列構造中で孔と呼べるほど大きく拡大した状態も意味する。それらをまとめてここでは、微細孔としている。微細孔の開口径は0.3～5 nm程度のものが考えられるが径の直径は特に限定されない。またこの微細孔の形状も特に制限はなく、あらゆる形状のものが含まれる。ここでの微細孔は、前述したカーボンナノホーン集合体10による電極を形成時に見られるカーボンナノホーン集合体間の細孔、カーボンナノホーン集合体間のマクロな意味での孔とは異なる。

このように、微細孔を有する集合体を電極に用いた場合には、白金等の触媒物質が微細孔に優先的に吸着されやすいため、より多くの触媒物質を吸着させることが可能となる。また、このような触媒物質を微細孔から内部に取り込み吸着さ

せることもでき、吸着容量を極めて大きくすることが可能となる。また微細孔の径や異なる形状の微細孔を有する集合体を組み合わせ用いることもできる。

さらに、これらの微細孔により、各炭素分子、あるいは、カーボンナノホーン5のファンデルワールス力を弱めることも考えられる。また、さらにこれらの微細孔の少なくとも一部に有機物分子や官能基等が結合した構造もありえる。

このような微細孔を有するカーボンナノホーン集合体10は、以下のような製法で生成することができる。例えば、炭素分子、あるいは、カーボンナノホーン5を酸化処理することで得ることができる。酸化処理としては、例えば、雰囲気、処理温度、処理時間等の処理条件を制御して加熱処理すること等が例示できる。雰囲気圧力は、使用するガス種によっても異なるが、例えば酸素分圧を0～760 Torr程度の範囲で調節すること等が例示できる。処理温度については、250～700℃程度の範囲で、さらには256～600℃以下といった比較的低温の温度範囲で処理温度を制御することができる。このような酸化処理条件における処理時間は、0～120分程度の範囲で調整することができる。以上の酸化処理の条件を様々に制御することによって、炭素分子、あるいは、カーボンナノホーン5の壁部および先端部に、任意の大きさの微細孔を開口することができる。なお、酸化処理は、上記温度範囲内の一定の温度で保持する一段階処理であってもよいし、上記温度範囲内の複数の温度で保持する多段階処理や、上記温度範囲内で処理温度を随時変化させる処理方法等も考慮することができる。さらには、上記方法以外にも、硝酸や過酸化水素等の酸化作用を有する酸溶液中でカーボンナノホーン集合体10を加熱することで酸化処理を施すなどしても良い。

または、酸化処理以外にも集合体を液溶媒に分散させて超音波を照射することによっても、微細孔を形成することができる。分散溶媒としては、無機溶媒、炭化水素、有機溶媒等を用いることができる。照射する超音波のエネルギーは、対象とする集合体および液溶媒の種類やその量、さらには超音波の照射時間等と関連するため一概には言えない。

また、本発明の集合体は、各炭素分子、またはカーボンナノホーン5に異物質が混入されたものでもよい。ここで言う異物質とは、炭素分子、カーボンナノホーン5以外の物質という意味であって、炭素原子ではないという意味ではない。

異物質としては、例えば、水素等の気体、金属、有機金属化合物、有機物、錯体、無機固体化合物等がある。これは、例えば上記酸化処理等の方法によりカーボンナノホーンを開口させ、異物質が蒸気となる温度に保持する等の方法により、異物質を開口部から容易に炭素分子、あるいはカーボンナノホーン内部に取り込ませることができる。例えば、カーボンナノホーン集合体の内部に、燃料となる水素を吸蔵させておくことにより、効率良く燃料を供給することも可能となる。

また、本発明の集合体は少なくとも一部に官能基が付加されたものを用いることもできる。官能基は、親水性を有する官能基であり、例えば、カルボニル基、カルボキシル基、水酸基、エーテル基、イミノ基、ニトロ基およびスルホン基から選択されるすくなくとも一つが考えられる。このような官能基が付加されることにより、本来疎水性である集合体、カーボンナノホーンを親水性にすることが可能となる。従って、水性溶媒中で分散可能となり、粒子径の小さな集合体、カーボンナノホーン集合体の場合には、水溶性となることもあり得る。このことにより、水溶液等に容易に分散されるので、電極の作製上、特に触媒担持の段階において大きな利点となる。また燃料としてメタノール等を用いる場合には、電極への燃料の浸透性が非常に高くなる等の利点もある。

このような官能基が付加された集合体は、例えば以下のような製法で生成される。例えば、硫酸、硝酸、過酸化水素酸、硫酸—硝酸混合溶液、塩素酸などの酸化性のある酸で処理をすることによって、官能基を導入することができる。これらの酸による酸処理は、液相中で行われ、水溶液系であれば0～180℃程度（水溶液が液体として存在する温度であればよい）、有機溶媒であれば使用する溶媒が液体として存在する温度中において行われる。

本発明に用いられる集合体は、各炭素分子、各カーボンナノホーンが融合しているものを用いることもできる。融合しているとは、例えば、複数の炭素分子やカーボンナノホーン5で化学的に結合しており、表面での接触抵抗が低減されている等の状態である。または、炭素分子、カーボンナノホーン5、カーボンナノホーン集合体10同士の接触面積が大きい状態である。すなわち、例えば、単にカーボンナノホーン集合体10が混ざり合っているのではなく、カーボンナノホーン5表面で互いに強固に結びついている状態であるといえる。また、凝集して

2次構造を構成しているともいえる。これは、本発明の集合体を真空中で熱処理することにより得ることができる。例えば、カーボンナノホーン集合体10同士の接触面積が小さい場合には、カーボンナノホーン集合体10同士間での抵抗があり導電性が悪くなる。しかしながら、このように、カーボンナノホーン5が融合した状態であれば、カーボンナノホーン集合体10同士の接触面積が大きくなり、粒子接触が良くなり、接触抵抗を低減させることができる。この結果、電極での抵抗を低下させることができる。真空中での熱処理の処理温度は、特に限定されないが、400～2000℃程度であれば良い。

本発明の集合体、カーボンナノホーン集合体10は、少なくとも一部に欠落部を有するものを用いることができる。欠落部とは、例えば、カーボンナノホーン5の一部の構造が削除、除去されたものであり、物理的な力を加えられてできたものである。例えば、カーボンナノホーン5の先端部が完全な円錐形状ではなく、先が欠けているもの等が考えられる。先端である場合だけでなく、隣接するカーボンナノホーン5との付け根部分で切断されてしまっている場合も考えられる。または、例えばカーボンナノホーン集合体10が、球状に近い構造である場合に、球の半分が削除されて半球状の構造になっている等の場合である。

これらは、例えば、物理的、機械的な力が加えられて形成されることが考えられる。物理的、機械的な力とは、例えば、超音波粉碎等が考えられる。

欠落部を有する炭素分子、カーボンナノホーン5、これら集合体は、その先端同士が歯車のように複雑に絡み合うことで、両者間の隙間がなく触媒物質7が吸着しにくい状態となることを抑制することができる。すなわち、欠落部を有することによって、触媒物質7の好適な吸着サイトを設けることができる。また不完全すなわち、欠落部の形状、大きさや数、頻度を制御することにより、使用する触媒物質7の組み合わせ等によって好ましい構造を作製することができる。

本発明の燃料電池用の電極は、炭素物質として、本発明の集合体と、カーボンナノチューブの混合物を含むことを特徴としている。混合するカーボンナノチューブの量は特に制限がなく、炭素分子カーボンナノホーン集合体に対して、どのような割合で混合させても良い。また混合するカーボンナノチューブの形状も従来知られているカーボンナノチューブのどのような種類であっても構わない。例

えば単層、複層、長さや直径の大きさはどんな形状のものでも目的に応じて適当に使用することができる。このように本発明の集合体にカーボンナノチューブを混合させることにより、集合体の周りにカーボンナノチューブが絡み合った状態となる。これら集合体は、カーボンナノホーン集合体10同士の電氣的な接触抵抗が比較的高いため抵抗損失が問題となるが、カーボンナノチューブが高い導電性を持ち、かつカーボンナノホーン集合体10の周りに存在することによって、カーボンナノホーン集合体同士の電気の橋渡しを行う等の利点がある。従って、カーボンナノチューブを混合させることによって、より一層電気抵抗を低減することができる。

さらに、本発明の燃料電池用電極に用いる炭素物質として、本発明の集合体と炭素微粉末の混合物を用いることを特徴としている。カーボンナノホーン集合体10は先に述べたように、カーボンナノホーン集合体10同士の電氣的な接触抵抗が比較的高いため抵抗損失が問題となる。しかし、ケッチェンブラックやアセチレンブラック、アモルファスカーボン等の従来型炭素微粉末、フラーレン、ナノカプセル等現在知られているあらゆる炭素粉末と混合させることによって、より一層電気抵抗を低くすることができる。カーボンナノホーン集合体10のカーボンナノホーン5が単層等でカーボンナノホーン集合体10同士の隙間が非常に小さい場合には、外径の大きい炭素繊維だと入り込めないことが考えられるため、このような場合には、外径の小さい炭素繊維を用いることが好ましい。また上記のように、カーボンナノホーン集合体10とカーボンナノチューブの混合物にさらに炭素繊維を混合させた3種以上、またはこれら1種以上のどの組み合わせの混合物を用いても良い。

また、本発明は、カーボンナノホーン集合体10と、カーボンナノチューブ、炭素繊維のいずれか一種以上との凝集体を用いることもできる。カーボンナノホーン集合体10とカーボンナノチューブの凝集体、カーボンナノホーン集合体10と炭素繊維との凝集体、または3種を有する凝集体は、カーボンナノホーン集合体10、カーボンナノチューブ、炭素繊維の混合物とは異なり、混合物をさらに真空中で熱処理したものである。従ってそれぞれの物質が融合された状態となっており、物質間での電氣的な接触抵抗が小さい。

また、カーボンナノチューブが数十本ファンデルワールス力によって集合し、バンドル（束）を形成することがあるが、カーボンナノホーン集合体、または炭素繊維との凝集体では、バンドルを形成せずに、カーボンナノチューブを分散させることができる場合がある。これは例えば、カーボンナノチューブを液溶媒に入れて超音波照射し、カーボンナノチューブを液溶媒に分散させる工程と、この液溶媒にカーボンナノホーン集合体を加え、液溶媒を除去する工程等により製造することができる。

以上述べたこれらあらゆる種類の集合体を同種類または数種類用いても、カーボンナノチューブ、炭素繊維等の他の物質と組み合わせても良く、使用する燃料電池の種類や触媒物質によって、用いるカーボンナノホーン、カーボンナノホーン集合体10の形状や混合割合等、最適な形状、電極構造を選択することが可能である。

また、以上述べたあらゆる種類の炭素分子、カーボンナノホーン5、またはあらゆる種類の集合体のどのような組み合わせ、混合比でも、燃料電池用の電極材料として使用する目的に応じて、どのような構成でも適用することができる。

なお、本発明では、触媒物質7としては、白金、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、パラジウム、オスミウム、金（Au）などの金及び白金族金属及びその合金を用いることができる。これらの触媒物質7の担持方法は、一般的に用いられている含浸法によって行うこともできるが、その他に、レーザー蒸発法等によってカーボンナノホーン集合体10を作成する際に、炭素と触媒物質を同時に蒸発させることによって、触媒物質微粒子をナノホーン5へ担持させることもできる。この方法を用いれば、レーザー蒸発法による製造時の作製条件を変化させることによって、触媒物質7の平均結晶粒径等を精度よく制御することが可能となる。なお、このレーザー蒸発法によって炭素と触媒物質を同時に蒸発させる際には、炭素と触媒物質の複合されたターゲットにレーザーを照射する方法や炭素と触媒物質の各ターゲットに別々にレーザーを照射して同時に蒸発させる方法などがある。

次に、第1図に示された電極構造を備えた燃料電池用電極について説明する。

第2図に示すように、固体高分子電解質膜19の両端の電極に、単層カーボン

ナノホーン集合体を用いた固体高分子電解質－触媒複合電極 15, 17 を形成することによって電極－電解質接合体 13 が形成される。この電極－電解質接合体 13 は上記単層カーボンナノホーン集合体を用いた固体高分子電解質－触媒複合電極を固体高分子電解質膜 19 にホットプレスなどで成形圧着することによって形成される。このようにして作製した電極－電解質接合体 13 を用いて固体高分子型燃料電池を形成すると、触媒利用効率が高められ、かつ、反応ガスの供給能を高くできるので、固体高分子型燃料電池の電池効率を高めることができる。

さらに、本発明は、上記した燃料電池を用途とするカーボンナノホーン集合体を提供する。

次に、本発明の固体高分子型燃料電池用電極及びそれを用いた燃料電池についての具体例について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### (実施例 1)

固体高分子電解質は、アルコール溶液としてアルドリッチ・ケミカル社製の 5 % ナフィオン溶液を固体高分子電解質量が  $0.1 \sim 0.4 \text{ mg/cm}^2$  となるように *n*-酢酸ブチルと混合攪拌して高分子電解質のコロイド状分散液を生成した。

次に、触媒となる白金を 3 % 含有するジニトロジアミン白金硝酸溶液 500 g に単層カーボンナノホーン集合体 10 g を混合させて攪拌後、還元剤として 98 % エタノール 60 ml を添加した。この溶液を沸点の約  $95^\circ\text{C}$  で 8 時間攪拌混合し、触媒物質となる白金微粒子を単層カーボンナノホーン集合体に担持させた。そして、この溶液をろ過、乾燥して触媒担持炭素微粒子を得た。白金の担持量は単層カーボンナノホーン集合体の重量に対し 50 % 程度であった。また、比較のために炭素微粒子として Denka Black を用い、上記と同様に触媒物質を担持させたものも作製した。

次に、この触媒担持した単層カーボンナノホーン集合体の粉末、及び、比較用の Denka Black の粉末をそれぞれ上記の高分子電解質のコロイド状分散液に添加することにより、これらの炭素微粒子の表面にコロイドを吸着させた。

これらの分散液を超音波分散器を用いてペースト状とした。このペーストをガス拡散層となるカーボンペーパー上にスクリーン印刷法で塗布した後、加熱乾燥して固体高分子型燃料電池用電極を作製した。

このようにして作製した二種類の電極の細孔分布をガス吸着法によって測定したところ、主に数nm～数十nm範囲に細孔が分布していた。また、電極の比表面積は、D e n k a B l a c kを用いた場合には $70\text{ m}^2/\text{g}$ 程度であったが、単層カーボンナノホーン集合体を用いた場合には $100\sim1500\text{ m}^2/\text{g}$ 程度の大きな値が得られた。この結果より、本発明による単層カーボンナノホーン集合体を用いた固体高分子型燃料電池用電極は、比表面積が大きいため触媒物質がより多く担持することができるとともに、主に球状粒子間に存在する数nm～数十nm範囲の細孔が水素及び酸素の反応ガスのチャネルとして有効に機能するため、固体高分子型燃料電池用電極としての性能が非常に高いものであることがわかった。

#### (実施例2)

固体高分子電解質は、上記実施例1と同様にして、アルコール溶液としてアルドリッチ・ケミカル社製の5%ナフィオン溶液を固体高分子電解質量が $0.1\sim0.4\text{ mg}/\text{cm}^2$ となるようにn-酢酸ブチルと混合攪拌して高分子電解質のコロイド状分散液を生成した。次に、触媒となる白金とグラファイトの二種類のターゲットを有するレーザーアブレーション装置を用いて、単層カーボンナノホーン集合体を作製した。作製に際しては、炭酸ガスレーザーを白金ターゲットとグラファイトターゲットに、室温、 $760\text{ Torr}$ の不活性ガス雰囲気中で同時に照射して作製した。作製した単層カーボンナノホーン集合体の粉末を透過型電子顕微鏡によって観察すると $10\text{ nm}$ 程度の白金微粒子が各単層カーボンナノホーンの表面に形成されているのが確認され、触媒担持炭素微粒子を得ることができた。また、各単層カーボンナノホーンはグラファイト構造を有していることが確認された。このような方法を用いることによって、上記実施例1のような単層カーボンナノホーン集合体への触媒物質の担持プロセスを省略することができる。この単層カーボンナノホーン集合体の粉末を上記の高分子電解質のコロイド状分散液に添加することにより、これらの炭素微粒子の表面にコロイドを吸着させた。これらの分散液を超音波分散器を用いてペースト状とした。このペーストをガス拡散層となるカーボンペーパー上にスクリーン印刷法で塗布した後、加熱乾燥して固体高分子型燃料電池用電極を作製した。

## (実施例 3)

固体高分子電解質は、実施例 1 と同様にして、アルコール溶液としてアルドリッチ・ケミカル社製の 5 % ナフイオン溶液を固体高分子電解質量が  $0.1 \sim 0.4 \text{ mg/cm}^2$  となるように  $n$ -酢酸ブチルと混合攪拌して高分子電解質のコロイド状分散液を生成した。次に、触媒となる白金をグラファイトと混合した単一ターゲットに炭酸ガスレーザーを室温、 $760 \text{ Torr}$  の不活性ガス雰囲気中で照射して単層カーボンナノホーン集合体の粉末を作製した。作製した単層カーボンナノホーン集合体の粉末を透過型電子顕微鏡によって観察すると上記実施例 2 の場合と同様に、 $10 \text{ nm}$  程度の白金微粒子が各単層カーボンナノホーンの表面に形成されているのが確認され、触媒担持炭素微粒子を得ることができた。

次に、この単層カーボンナノホーン集合体を炭素繊維またはカーボンナノファイバーと混合して真空中で熱処理した。熱処理後の粉末を透過型電子顕微鏡で観察したところ、一部の単層カーボンナノホーンの先端が炭素繊維またはカーボンナノファイバーに融合させることによって、単層カーボンナノホーン集合体と炭素繊維またはカーボンナノファイバーが担持された構造となっていた。この単層カーボンナノホーン集合体を炭素繊維またはカーボンナノファイバーに担持した粉末を上記の高分子電解質のコロイド状分散液に添加することにより、これらの炭素微粒子の表面にコロイドを吸着させた。これらの分散液を超音波分散器を用いてペースト状とした。このペーストをガス拡散層となるカーボンペーパー上にスクリーン印刷法で塗布した後、加熱乾燥して固体高分子型燃料電池用電極を作製した。

## (実施例 4)

上記実施例 1 と同様の方法で単層カーボンナノホーン集合体及び Denka Black を炭素微粒子に用いた固体高分子型燃料電池用電極を作製した。この電極をデュボン社製固体高分子電解質膜ナフイオン 115 の両面に温度  $100 \sim 200^\circ\text{C}$ 、圧力  $10 \sim 100 \text{ kg/cm}^2$  でホットプレスして電極-電解質接合体を作製した。さらに、これを燃料電池の単セル測定用装置にセットして単セルを作製した。

このセルの供給ガスに酸素、水素 ( $2 \text{ 気圧}$ 、 $80^\circ\text{C}$ ) を用いてセルの電流電圧

特性を測定した。その結果、D e n k a B l a c k を炭素粒子に用いた場合には、電流密度  $700 \text{ mA/cm}^2$  における電池電圧は  $620 \text{ mV}$  程度であったが、単層カーボンナノホーン集合体を炭素粒子に用いることにより  $700 \text{ mV}$  を超える高い出力電圧が得られた。このように高い電流密度領域でも高い出力電力が得られたのは、反応ガスの供給が十分に得られているためであり、単層カーボンナノホーン集合体を用いた電極がガスチャネルとして機能する細孔を十分に有していることを示している。

なお、本発明の実施例では固体高分子電解質としてアルドリッチ・ケミカル社製のナフィオン溶液を用いたが、水素イオン交換基を持つ固体高分子電解質であれば上記実施例に限定されるものではなく、分子構造の異なる高分子、例えばパーフルオロビニルエーテル類及び側鎖分子長の異なる高分子やスチレンとビニルベンゼンとの共重合体からなる高分子等を用いても同様の効果が得られた。

また、本実施例では電解質に固体高分子型電解質膜を用いた水素－酸素燃料電池を取り上げたが、メタノール、天然ガス、ナフサなどを燃料とする改質水素を用いた燃料電池やメタノールなどを直接用いた燃料電池、又は、酸化剤として空気を用いた燃料電池に適用することも可能である。

#### (実施例 5)

固体高分子電解質は、上記実施例 1 と同様にして、アルコール溶液としてアルドリッチ・ケミカル社製の 5 % ナフィオン溶液を固体高分子電解質量が  $0.1 \sim 0.4 \text{ mg/cm}^2$  となるように  $n$ -酢酸ブチルと混合攪拌して高分子電解質のコロイド状分散液を生成した。次に、触媒となる白金をグラファイトと混合した単一ターゲットに炭酸ガスレーザーを室温、 $760 \text{ Torr}$  の不活性ガス雰囲気中で照射したところ、複層のカーボンナノホーンが集合したカーボンナノホーン集合体が形成された。そのカーボンナノホーン集合体を上記実施例 1 と同様に固体高分子型燃料電池用電極を作製した。さらに、これを燃料電池の単セル測定用装置にセットして単セルを作製した。

このセルの供給ガスに酸素、水素（2 気圧、 $80^\circ\text{C}$ ）を用いてセルの電流電圧特性を測定した。その結果、 $700 \text{ mV}$  を超える高い出力電圧が得られた。このように高い電流密度領域でも高い出力電力が得られたのは、反応ガスの供給が十

分に得られているためであり、本実施例のカーボンナノホーン集合体を用いた電極がガスチャネルとして機能する細孔を十分に有していることを示している。

(実施例6)

カーボンナノホーン集合体は、室温、760 Torrの不活性ガス雰囲気中で、グラファイトのターゲットにCO<sub>2</sub>レーザーを照射するレーザーアブレーション法によって作製した。また、カーボンナノチューブはレーザーアブレーション法によって触媒を用いて1000℃以上の高温で作製した。透過型電子顕微鏡によってカーボンナノチューブの構造を観察したところ、カーボンナノチューブの各チューブの外径は30 nm以下で、これらが20本程度以下の束になっており、また、チューブの長さは1～10 μm程度であった。カーボンナノホーン集合体にカーボンナノチューブを重量比で1、10、50%加え、ボールミルで十分に混合することによって、カーボンナノホーン集合体とカーボンナノチューブの混合物を作製した。また、カーボンナノホーン集合体のみ、および、カーボンナノチューブのみからなる炭素粉末も作製した。次に、触媒となる白金を3%含有するジニトロジアミン白金硝酸溶液500 gにこれら5種類の炭素粉末10 gを混合させて攪拌後、還元剤として98%エタノール60 mlを添加した。この溶液を沸点の約95℃で8時間攪拌混合し、触媒物質となる白金微粒子を炭素粒子表面に担持させた。そして、この溶液をろ過、乾燥して触媒担持炭素粒子を得た。白金の担持量は炭素微粒子の重量に対し50%程度であった。

固体高分子電解質は、アルコール溶液としてアルドリッチ・ケミカル社製の5%ナフイオン溶液を固体高分子電解質量が0.1～0.4 mg/cm<sup>2</sup>となるようにn-酢酸ブチルと混合攪拌して高分子電解質のコロイド状分散液を生成した。次に、この触媒担持した5種類の炭素微粒子をそれぞれ上記の高分子電解質のコロイド状分散液に添加することにより、これらの炭素微粒子の表面にコロイドを吸着させた。これらの分散液を超音波分散器によってペースト状にした。このペーストをガス拡散層となるカーボンペーパー上にスクリーン印刷法で塗布した後、加熱乾燥して固体高分子型燃料電池用電極を作製した。

このようにして作製した5種類の電極の細孔分布をガス吸着法によって測定したところ、主に数nm～数十nm範囲に細孔が分布しており、サンプル間で大き

な相違は見られなかった。また、透過型電子顕微鏡によって触媒担持炭素粉末の構造を観察したところ、カーボンナノホーン集合体のみの場合、および、カーボンナノホーン集合体にカーボンナノチューブを重量比で1、10、50%加えた混合物の場合には、直径2 nm程度の非常に小さな白金触媒がカーボンナノホーン集合体の表面に均質に分散していた。しかし、カーボンナノチューブのみからなる炭素粉末の場合には、白金触媒の分散性が悪く、不均一に担持されていた。

なお、第3図に示すような固体高分子電解質複合電極21の場合においては、カーボンナノホーン集合体23にカーボンナノチューブ25を混合させた3種類の粉末ではカーボンナノチューブ25がカーボンナノホーンの周りに絡み付いた複雑な構造になっているのが観察された。なお、上記5種類の炭素粒子の集合体の電気抵抗を測定すると、カーボンナノホーン集合体23のみからなる場合は、電気抵抗率が数 $\Omega \cdot \text{cm}$ 程度なのに対して、カーボンナノチューブを1、10、50%混合した粉末、及び、カーボンナノチューブ25のみからなる粉末の場合は0.5 $\Omega \cdot \text{cm}$ 以下と低い値が得られた。このように、カーボンナノチューブ25を混合させて固体高分子型燃料電池用電極を形成することにより、電極の抵抗損失も低減させることができた。

#### (実施例7)

上記実施例6と同様の方法でカーボンナノホーン集合体のみの粉末、カーボンナノホーン集合体にカーボンナノチューブを1、10、50%混合させた粉末、及び、カーボンナノチューブのみの粉末の5種類を炭素粒子に用いた固体高分子型燃料電池用電極を作製した。この電極をデュポン社製固体高分子電解質膜ナフイオン112の両面に温度100~180℃、圧力10~100 $\text{kg}/\text{cm}^2$ でホットプレスして電極-電解質接合体を作製した。さらに、これを燃料電池の単セル測定用装置にセットして単セルを作製した。

このセルの供給ガスに酸素、水素(1気圧、80℃)を用いてセルの電流電圧特性を測定した。その結果、カーボンナノホーン集合体のみを用いた場合には、電流密度600 $\text{mA}/\text{cm}^2$ における電池電圧は600 $\text{mV}$ 程度であった。カーボンナノホーン集合体にカーボンナノチューブを1、10、50%混合させることによって、上記の値は620 $\text{mV}$ 、650 $\text{mV}$ 、650 $\text{mV}$ とカーボンナノホ

ーン集合体のみの場合よりも高い出力電圧が得られた。しかし、カーボンナノチューブのみの場合は500mVと出力電圧が低下した。このようにカーボンナノホーン集合体にカーボンナノチューブを混合させることによって高い出力電力が得られたのは、本発明の構成をとることにより、カーボンナノホーン集合体表面に均質に白金触媒を担持させながら、かつ、触媒電極の電気抵抗を低減させて燃料電池セルの抵抗損失を小さくすることができたためである。一方、カーボンナノチューブのみを触媒電極に用いた場合には、白金触媒の分散性が低下したために、出力電圧は低下した。

(実施例8)

カーボンナノホーン1gと電気化学株式会社製アセチレンブラック粒状品1gをボールミルで混合しカーボン粉体とした。塩化白金酸1gを100mlの水に溶解し、液温を50℃に保持したまま亜硫酸水素ナトリウム2gを加え還元した後、1規定水酸化ナトリウム溶液でpHを5に調整した。得られた溶液を350mlの水で希釈し、カーボン粉体を加え、ホモジナイザを用いて30分間攪拌した。30%の過酸化水素水100mlを10ml/minで加え、液中の白金化合物を酸化白金コロイドへ変化させ、同時にカーボン粉体へ吸着させた。液温を75℃に保持しつつ、溶液のpHを5調整し、12時間攪拌を行った。溶液を10分間沸騰させ、自然冷却後、遠心分離と水洗で不要塩類を除去し、70℃で12時間保持、乾燥させ、酸化白金の吸着したカーボン粉体を得た。常温水素を用いて酸化白金を還元し、カーボン粉末上に白金粒子を析出させた。触媒担持カーボン粉末1gとデュボン社製ナフィオン5%溶液18mlを混合して作製したペーストをPTFEで撥水处理を行った1cm<sup>2</sup>東レ製カーボンシート上に塗布し、120℃で乾燥後、デュボン社製ナフィオン117の両面に150℃、20kg/cm<sup>2</sup>の条件で熱圧着し、燃料電池セルとした。得られた燃料電池セルの特性を水素ガスおよび酸素ガスを燃料として55℃で測定したところ、電流密度600mA/cm<sup>2</sup>時の電池電圧は650mVであった。アセチレンブラック単体およびカーボンナノホーン単体で同様に燃料電池セルを構成した場合は、それぞれ560mVと600mVであり、カーボンナノホーンとアセチレンブラックを混合し触媒を担持した場合に電池特性が向上する事が確認された。

また、アセチレンブラックのかわりに炭素繊維を用いた場合にも同様の結果が得られた。

(実施例 9)

上記実施例 8 と同様の方法で白金触媒を担持したカーボンナノホーン 800 mg と同様に白金を担持したケッチェンブラック 200 mg をボールミルで混合し、5%ナフィオン溶液 18 ml で混練しペーストとした。カーボンシート上に塗布乾燥後、ナフィオン 117 に熱圧着して燃料電池セルとした。このセルを 55℃ で電流密度 600 mA/cm<sup>2</sup> 時の電池電圧は 630 mV であり、ケッチェンブラックのみで燃料電池を構成した場合の電池電圧は 530 mV であった。予め触媒を担持したカーボンナノホーンとケッチェンブラックを混合することで、電池特性が向上する事が確認された。

上記実施例 1 で作製したカーボンナノホーン集合体と各カーボン粉末を 50% の割合で混合後に白金を担持したカーボン粉体を用いて作製した燃料電池セルの水素ガスと酸素ガスを燃料とした 25℃ での電流密度 600 mA/cm<sup>2</sup> 時の電池電圧の測定結果を表 1 に示す。

表 1

カーボン	ナノホーン	アセチレンブラック	ケッチェンブラック
ナノホーン	600 mV	650 mV	600 mV
アセチレンブラック	—	560 mV	—
ケッチェンブラック	—	—	520 mV

白金触媒を担持したカーボンナノホーンと各カーボン粉末を混合し、燃料電池を作製した燃料電池セルの水素ガスと酸素ガスを燃料とした 55℃ での電流密度 600 mA/cm<sup>2</sup> 時の電池電圧の測定結果を表 2 に示す。

表 2

カーボン	ナノホーン	アセチレンブラック	ケッチェンブラック
ナノホーン	600 mV	640 mV	590 mV
アセチレンブラック	—	560 mV	—
ケッチェンブラック	—	—	520 mV

以上の説明のようにカーボンナノホーンと各種カーボン粉末を混合し、燃料電

池セルを構成するとカーボン粉末単体やカーボンナノホーン単体で燃料電池を構成する場合よりも電池特性が向上する事が確認された。

(実施例 10)

燃料電池電極に用いるカーボンナノホーンを酸素中で  $420^{\circ}\text{C}$  10 分間処理すると表のように B E T 比表面積が増大することが確認された。電子顕微鏡観察では、このカーボンナノホーンの粒子表面上にはアセチレンブラックなどの通常のカーボンと比較して効率よく触媒金属が担持されていることが確認された。実際に水素-酸素を燃料（1 気圧、 $80^{\circ}\text{C}$ ）とするセルで電池特性を測定した結果、電流密度  $600\text{ mA}/\text{cm}^2$  での電池電圧が向上していることが確認された。

(実施例 11)

下記表 3 に示すように、上記実施例 10 と同様にカーボンナノホーンを酸素中で  $500^{\circ}\text{C}$  10 分間処理すると B E T 比表面積が増大し、電流密度  $600\text{ mA}/\text{cm}^2$  での電池電圧が向上することが確認された。

表 3

	アセチレンブラック	カーボンナノホーン		
		酸化処理なし	$420^{\circ}\text{C}$ 処理	$500^{\circ}\text{C}$ 処理
比表面積	$92\text{ m}^2/\text{g}$	$320\text{ m}^2/\text{g}$	$1,000\text{ m}^2/\text{g}$	$1,500\text{ m}^2/\text{g}$
電池電圧	$480\text{ mV}$	$600\text{ mV}$	$660\text{ mV}$	$700\text{ mV}$

(実施例 12)

燃料電池電極に用いるカーボンナノホーンを濃度 70 % の硝酸溶液中に入れて室温で攪拌し、その後  $130^{\circ}\text{C}$  で 5 時間還流し、水酸化ナトリウム水溶液を用いて中和した。数回の洗浄により親水性のカーボンナノホーンが得られる。このカーボンナノホーンは触媒となる白金-ルテニウム塩を含んだ溶液中で均一に良く分散し、担持触媒を還元した電極構造においても触媒微粒子が細かく均一に分散していることが電子顕微鏡観察により確認された。またこの酸処理カーボンナノホーン電極を用いた直接メタノール型燃料電池の出力は従来材料であるアセチレンブラックと比較すると電流密度  $200\text{ mA}/\text{cm}^2$  での電池電圧が向上するこ

とが確認された。

(実施例 1 3)

上記実施例 1 2 と同様にカーボンナノホーンを濃度 7 0 % の硫酸溶液中に入れて処理することでも親水性のカーボンナノホーンが得られる。この親水性カーボンナノホーンに白金-ルテニウム触媒を担持した電極を作り直接メタノール型燃料電池の出力を測定した結果、下記表 4 に示すように、やはり従来材料であるアセチレンブラックによる電極の燃料電池の電流密度  $200 \text{ mA/cm}^2$  での電池電圧が向上することが確認された。

表 4

	アセチレンブラック	カーボンナノホーン	
		硝酸処理	硫酸処理
触媒金属粒径	5 ~ 10 nm	1 ~ 2 nm	1 ~ 2 nm
電池電圧	400 mV	450 mV	430 mV

(実施例 1 4)

燃料電池電極に用いるカーボンナノホーンを真空中で  $1200^\circ\text{C}$  1 時間熱処理を行なうと、カーボンナノホーンの微粒子が凝集して 2 次構造を作ることが電子顕微鏡で確認された。この熱処理されたカーボンナノホーンはカーボンナノホーン間の粒子接触が良くなり、電気抵抗が小さくなっていることも確認された。この熱処理したカーボンナノホーンを用いて、通常の溶液法により触媒金属を担持して燃料電池用の電極をつくると、下記表 5 に示すように、電極での抵抗が小さく、直接メタノール型燃料電池の電流密度  $200 \text{ mA/cm}^2$  での電池電圧が向上することが確認された。

表 5

	未処理カーボンナノホーン	熱処理カーボンナノホーン
電極抵抗	2 $\Omega$	1.6 $\Omega$
燃料電池出力	430 mV	460 mV

(実施例 1 5)

カーボンナノホーン 1 g を水 200 ml に加え、超音波ホモジナイザ (BRANSON 社製 SONIFIER 450) を用いて 400 W の出力で 1 時間超音波

処理を行い、カーボンナノホーンを水に分散させた。カーボンナノホーン分散液に塩化白金酸 1 g と亜硫酸水素ナトリウム 2 g を加え、液温を 50℃に保持したまま、1 時間攪拌した。得られた溶液に 1 規定の水酸化ナトリウム水溶液を加え、pH 5 に調整した後、水 300 ml を加え希釈した。この溶液に 30% 過酸化水素水 50 ml を加え、溶液内の白金化合物を酸化白金にし、1 規定の水酸化ナトリウム水溶液で pH を 5 に調整しカーボンナノホーンに吸着させた。得られた溶液を濾過し、水で洗浄し不要な塩化ナトリウムや硫化ナトリウム成分を取り除いた。70℃で乾燥後、酸化白金の付着したカーボンナノホーン粉体を水素で還元し、カーボンナノホーン上に白金粒子を担持させた。得られた粉体 1 g にデュボン社製 5% ナフィオン溶液 18 ml を加え混練した後、カーボンシート上に塗布後、120℃で 10 分間乾燥し、乾燥後重量 2 mg/cm<sup>2</sup> を付着させた。これを高分子電解質膜ナフィオン 117 の両面に熱圧着し、燃料電池セルとした。この燃料電池セルを水素ガスと酸素ガスを燃料として、55℃の温度下で電池特性を測定したところ、電流密度 600 mA/cm<sup>2</sup> 時の電池電圧が 600 mV であり、超音波処理をしない場合の電池電圧 570 mV よりも高い電池特性を得た。

(実施例 16)

アセチレンブラック 1 g を水 200 ml に加え、超音波ホモジナイザ (BRANSON 社製 SONIFIER 450) を用いて 400 W の出力で 1 時間超音波処理を行い、アセチレンブラックを水に分散させた。アセチレンブラック分散液に塩化白金酸 1 g と亜硫酸水素ナトリウム 2 g を加え、液温を 50℃に保持したまま、1 時間攪拌した。得られた溶液に 1 規定の水酸化ナトリウム水溶液を加え、pH 5 に調整した後、水 300 ml を加え希釈した。この溶液に 30% 過酸化水素水 50 ml を加え、溶液内の白金化合物を酸化白金にし、1 規定の水酸化ナトリウム水溶液で pH を 5 に調整しアセチレンブラックに吸着させた。得られた溶液を濾過し、水で洗浄し不要な塩化ナトリウムや硫化ナトリウム成分を取り除いた。70℃で乾燥後、酸化白金の付着したアセチレンブラック粉体を常温の水素で還元し、アセチレンブラック上に白金粒子を担持させた。得られた粉体 1 g にデュボン社製 5% ナフィオン溶液 18 ml を加え混練した後、カーボンシート上に塗布後、120℃で 10 分間乾燥し、乾燥後重量 2 mg/cm<sup>2</sup> を付着させた。

これを高分子電解質膜ナフィオン117の両面に熱圧着し、燃料電池セルとした。この燃料電池セルを水素ガスと酸素ガスを燃料として、55℃の温度下で電池特性を測定したところ、電流密度600mA/cm<sup>2</sup>時の電池電圧が500mVであり、超音波処理をしない場合の電池電圧570mVよりも高い電池特性を得た。

このように、本発明の特徴である、触媒担持前に超音波ホモジナイザ等を用いてカーボン粉体を粉砕することにより、カーボン表面に欠陥、または欠落部が生じる事と凝集しているカーボン粉体が分散する。カーボン表面の欠陥、または欠落部は、触媒を欠陥部または欠落部に引っ掛け触媒が大きく成長しないため、触媒の比表面積を大きくする事が可能である。凝集しているカーボンを分散する利点は、触媒の原料となる溶液が、カーボンが凝集している場合には、入り込めない部位にも浸透し、触媒を担持する事が可能であるため、触媒の担持量を増やせることと、均一に触媒を担持できることである。この触媒の量を増やせることと、触媒の比表面積を上げる事により、電池特性を向上させる事ができる。

#### (実施例17)

カーボンナノホーン集合体は、室温で、He300Torr以上、N<sub>2</sub>300Torr以上の雰囲気で、グラファイトのターゲットにCO<sub>2</sub>レーザーを照射するレーザーアブレーション法によって作製した。生成されたカーボンナノホーン集合体を電子顕微鏡で観察したところ、カーボンナノホーンの先端が円錐形状ではなく、円錐の頂点が丸まった形状をしていることが観察された。

このカーボンナノホーン集合体を上記実施例2と同様の方法で固体高分子型燃料電池用電極を作製した。さらに、これを燃料電池の単セル測定用装置にセットして単セルを作製した。

このセルの供給ガスに酸素、水素（2気圧、80℃）を用いてセルの電流電圧特性を測定したところ、700mVを超える高い出力電圧が得られた。

#### (実施例18)

カーボンナノホーン集合体は、室温で、Ar150Torr～700Torrの雰囲気、グラファイトのターゲットにCO<sub>2</sub>レーザーを照射するレーザーアブレーション法によって作製した。生成されたカーボンナノホーン集合体を電子顕微鏡で観察したところ、カーボンナノホーンの先端が円錐形状ではなく、円錐

の頂点が丸まった形状をしていることが観察された。このカーボンナノホーン集合体を上記実施例 17 と同様の方法で固体高分子型燃料電池用電極を作製した。

さらに、これを燃料電池の単セル測定用装置にセットして単セルを作製した。

このセルの供給ガスに酸素、水素（2 気圧、80℃）を用いてセルの電流電圧特性を測定したところ、700 mV を超える高い出力電圧が得られた。

#### （実施例 19）

触媒となる白金をグラファイトと混合した単一ターゲットに炭酸ガスレーザを室温、760 Torr の不活性ガス雰囲気中で照射してカーボンナノホーン集合体の粉末を作製した。このカーボンナノホーン集合体を酸素中で420℃10分間処理すると、比表面積が増大し、細孔を有していることが確認された。このカーボンナノホーン集合体と、フェロセンをガラスアンプルに入れ、真空減圧下、150～250℃で約30時間保持した。その後透過型電子顕微鏡で観察したところ、カーボンナノホーンにフェロセンが混入されていることが観察できた。

このカーボンナノホーン集合体を上記実施例 18 と同様の方法で固体高分子型燃料電池用電極を作製した。さらに、これを燃料電池の単セル測定用装置にセットして単セルを作製した。

このセルの供給ガスに酸素、水素（2 気圧、80℃）を用いてセルの電流電圧特性を測定したところ、700 mV を超える高い出力電圧が得られた。

なお、本発明は上記各実施例に限定されず、本発明の技術思想の範囲内において、各実施例は適宜変更され得ることは明らかである。

以上説明したように、本発明によれば、特異な構造を有するカーボンナノホーン集合体を燃料電池用電極の炭素物質に用いることにより、触媒利用効率が高く、かつ、反応ガスの供給能の高い電極を有する燃料電池用電極及びそれを用いた燃料電池を提供することができる。

また、本発明によれば、特異な構造を持つ炭素分子が集合した集合体を燃料電池用電極の炭素物質に用いることにより、優れた燃料電池特性を得ることができる。

## 請 求 の 範 囲

1. 固体高分子電解質と触媒物質を担持した炭素粒子からなる固体高分子電解質－触媒複合電極であって、前記炭素微粒子に単層カーボンナノホーンが球状に集合してなる単層カーボンナノホーン集合体を用いることを特徴とした固体高分子型燃料電池用電極。

2. 請求項 1 記載の固体高分子型燃料電池用電極において、前記単層カーボンナノホーンが単層グラファイトナノホーンからなる単層グラファイトナノホーン集合体を用いることを特徴とした固体高分子型燃料電池用電極。

3. 請求項 1 記載の固体高分子型燃料電池用電極において、前記単層カーボンナノホーン集合体を炭素繊維またはカーボンナノファイバーなどに担持することによって固体高分子電解質－触媒複合電極を構成してなることを特徴とする固体高分子型燃料電池用電極。

4. 請求項 3 記載の固体高分子型燃料電池用電極において、前記単層カーボンナノホーン集合体を炭素繊維またはカーボンナノファイバーなどに担持する際に、単層カーボンナノホーンの先端を炭素繊維またはカーボンナノファイバーに融合させることによって担持したことを特徴とする固体高分子型燃料電池用電極。

5. 請求項 1 記載の固体高分子型燃料電池用電極において、上記単層カーボンナノホーン集合体において、近接する単層カーボンナノホーンの円錐部により形成される空間に前記触媒物質を担持したことを特徴とする固体高分子型燃料電池用電極。

6. 請求項 1 記載の固体高分子型燃料電池用電極において、前記触媒物質を単層カーボンナノホーンの円錐部により形成される空間に担持する際に、レーザー蒸発法等による炭素と触媒物質の同時蒸発によって、触媒物質微粒子をナノホーンへ担持したことを特徴とする固体高分子型燃料電池用電極。

7. 請求項 1 記載の固体高分子型燃料電池用電極において、上記触媒物質が、金及び白金族金属の内の少なくとも一種又はその合金であることを特徴とする固体高分子型燃料電池用電極。

8. 固体高分子電解質膜の両面に電極を配した固体高分子型燃料電池におい

て、前記電極のうちの少なくとも一方の電極は、固体高分子電解質と触媒物質を担持した炭素粒子からなる触媒層を、ガス拡散層の片面に形成した電極であって、前記触媒層における炭素粒子に単層カーボンナノホーンが球状に集合してなる単層カーボンナノホーン集合体を用いることを特徴とした固体高分子型燃料電池。

9. 請求項1乃至6の内のいずれか一つに記載の固体高分子型燃料電池用電極を用いた固体高分子型燃料電池の製造方法であって、前記単層カーボンナノホーン集合体を用いた固体高分子電解質－触媒複合電極を固体高分子電解質膜に成形圧着して電極－電解質接合体を作製することを特徴とした固体高分子型燃料電池の製造方法。

10. 金及び白金族金属の内の少なくとも一種又はその合金の有機化合物溶液又は混合溶液に単層カーボンナノホーン集合体を混合し、還元剤を添加して、金又は白金族金属又はその合金の微粒子を生成し、前記単層カーボンナノホーン集合体に担持させた触媒担持炭素粒子を生成し、高分子電解質のコロイド状分散液に添加して、前記炭素粒子の表面にコロイドを吸着させ、当該コロイド溶液をペースト状とし、カーボンペーパー上に塗布して加熱乾燥することを特徴とする固体高分子型燃料電池用電極の製造方法。

11. 金及び白金族金属の内の少なくとも一種又はその合金の有機化合物溶液又は混合溶液に単層カーボンナノホーン集合体を混合し、還元剤を添加して、金又は白金族金属、又はその合金の微粒子を生成し、前記単層カーボンナノホーン集合体に担持させた触媒担持炭素粒子を生成し、高分子電解質のコロイド状分散液に添加して、前記炭素粒子の表面にコロイドを吸着させ、当該コロイド溶液をペースト状とし、カーボンペーパー上に塗布して加熱乾燥し、固体高分子電解質シートの少なくとも一面に圧着して、単セルを製造することを特徴とする固体高分子型燃料電池の製造方法。

12. 少なくとも触媒物質を担持した炭素物質を有する燃料電池用電極において、前記炭素物質として、炭素原子からなる六員環が回転体形状を構成し、該回転体形状の少なくとも一端が閉じた炭素分子が、少なくとも一種以上集合した集合体を含むことを特徴とする燃料電池用電極。

13. 少なくとも触媒物質を担持した炭素物質を有する燃料電池用電極にお

いて、前記炭素物質として、炭素原子からなる六員環から構成される回転体形状の炭素分子が、少なくとも一種以上球状に集合した集合体を含むことを特徴とする燃料電池用電極。

14. 請求項12または13に記載の燃料電池用電極において、前記炭素分子は、放射状に集合していることを特徴とする燃料電池用電極。

15. 請求項13または14に記載の燃料電池用電極において、前記炭素分子は、少なくとも一端が閉じていることを特徴とする燃料電池用電極。

16. 請求項12に記載の燃料電池用電極において、前記炭素分子は、球状に集合していることを特徴とする燃料電池用電極。

17. 請求項12から16の内のいずれか一つに記載の燃料電池用電極において、前記炭素分子は、少なくとも一端が円錐形状に閉じていることを特徴とする燃料電池用電極。

18. 請求項12から17の内のいずれか一つに記載の燃料電池用電極において、前記炭素分子は、円筒部を有することを特徴とする燃料電池用電極。

19. 請求項12または17の内のいずれか一つに記載の燃料電池用電極において、前記炭素分子は、円錐形状であることを特徴とする燃料電池用電極。

20. 請求項12から19の内のいずれか一つに記載の燃料電池用電極において、少なくとも前記炭素分子が一種以上、前記円錐形状の頂点を有する部分が外側に向かって放射状に集合していることを特徴とする燃料電池用電極。

21. 請求項13から20の内のいずれか一つに記載の燃料電池用電極において、前記炭素分子の軸方向と、前記集合体の半径方向と、が平行に近い状態で集合していることを特徴とする燃料電池用電極。

22. 請求項12から21の内のいずれか一つに記載の燃料電池用電極において、前記炭素分子は、少なくとも一部に不完全部を有することを特徴とする燃料電池用電極。

23. 請求項22に記載の燃料電池用電極において、前記不完全部が微細孔であることを特徴とする燃料電池用電極。

24. 請求項23に記載の燃料電池用電極において、前記微細孔の開口径が0.3～5 nmであることを特徴とする燃料電池用電極。

25. 請求項22に記載の燃料電池用電極において、前記不完全部が欠落部であることを特徴とする燃料電池用電極。

26. 請求項12から25の内のいずれか一つに記載の燃料電池用電極において、前記集合体は、内部に異物質が混入されていることを特徴とする燃料電池用電極。

27. 請求項26に記載の燃料電池用電極において、前記異物質は、金属、有機金属化合物、及び無機固体化合物の内のいずれか一種または2種以上であることを特徴とする燃料電池用電極。

28. 請求項12から27の内のいずれか一つに記載の燃料電池用電極において、前記集合体は、少なくとも一部に官能基を有することを特徴とする燃料電池用電極。

29. 請求項12から28の内のいずれか一つに記載の燃料電池用電極において、前記集合体は、その表面に親水性官能基を有することを特徴とする燃料電池用電極。

30. 請求項12から29の内のいずれか一つに記載の燃料電池用電極において、前記集合体は、少なくとも一部に、複数の炭素分子が融合した部分を有することを特徴とする燃料電池用電極。

31. 請求項12から30の内のいずれか一つに記載の燃料電池用電極において、前記集合体の少なくとも表面に、少なくとも触媒物質を担持し、かつ該集合体が固体高分子電解質と一体化していることを特徴とする燃料電池用電極。

32. 請求項12から31の内のいずれか一つに記載の燃料電池用電極において、前記炭素物質として、前記集合体が複数凝集してなる2次集合体を含むことを特徴とする燃料電池用電極。

33. 請求項32に記載の燃料電池用電極において、前記集合体が複数融合した部分を有することを特徴とする燃料電池用電極。

34. 請求項32または33に記載の燃料電池用電極において、前記2次集合体の内部に少なくとも触媒物質が担持され、かつ該2次集合体が固体高分子電解質と一体化していることを特徴とする燃料電池用電極。

35. 請求項12から34の内のいずれか一つに記載の燃料電池用電極にお

いて、前記集合体は、過剰のエネルギーを与えられたものであることを特徴とする燃料電池用電極。

36. 請求項12から35の内のいずれか一つに記載の燃料電池用電極において、前記集合体は、酸化処理を施されたものであることを特徴とする燃料電池用電極。

37. 請求項12から36の内のいずれか一つに記載の燃料電池用電極において、前記集合体は、超音波処理されたものであることを特徴とする燃料電池用電極。

38. 請求項12から37の内のいずれか一つに記載の燃料電池用電池において、前記集合体は、機械的な力を加えられたことを特徴とする燃料電池用電池。

39. 請求項12から38の内のいずれか一つに記載の燃料電池用電極において、前記集合体は、粉砕されたものであることを特徴とする燃料電池用電極。

40. 請求項12から39の内のいずれか一つに記載の燃料電池用電極において、前記集合体は、酸処理されたものであることを特徴とする燃料電池用電極。

41. 請求項12から40の内のいずれか一項に記載の燃料電池用電極において、前記集合体は、真空中で熱処理されたものであることを特徴とする燃料電池用電極。

42. 請求項12から41の内のいずれか一つに記載の燃料電池用電極において、前記炭素分子は、軸方向の長さが10～80nmであることを特徴とする燃料電池用電極。

43. 請求項12から42の内のいずれか一つに記載の燃料電池用電極において、前記炭素分子は、軸方向に直交する外径が1～10nmであることを特徴とする燃料電池用電極。

44. 請求項12から43の内のいずれか一つに記載の燃料電池用電極において、前記炭素分子は、50以下のアスペクト比であることを特徴とする燃料電池用電極。

45. 請求項12から44の内のいずれか一つに記載の燃料電池用電極において、前記炭素分子は、その一端が円錐形状で閉じており、該円錐の母線と母線のなす角が15～40°であることを特徴とする燃料電池用電極。

46. 請求項12から44の内のいずれか一つに記載の燃料電池用電極において、前記炭素分子は、その一端の円錐形状の頂点が丸まった形状で終端されていることを特徴とする燃料電池用電極。

47. 請求項46に記載の燃料電池用電極において、前記集合体は、前記炭素分子の円錐形状の頂点が丸まった部分を外側に向けて放射状に集合していることを特徴とする燃料電池用電極。

48. 請求項12から47の内のいずれか一つに記載の燃料電池用電極において、前記集合体は、隣接する炭素分子の壁間距離が0.3nm～1nmであることを特徴とする燃料電池用電極。

49. 請求項12から48の内のいずれか一つに記載の燃料電池用電極において、前記集合体の外径が、10～200nmであることを特徴とする燃料電池用電極。

50. 請求項12から49の内のいずれか一つに記載の燃料電池用電極において、前記炭素物質として、カーボンナノチューブ、炭素微粉末、炭素繊維、フラーレン、及びナノカプセルの内の少なくとも一種と、前記集合体との混合物を含むことを特徴とする燃料電池用電極。

51. 請求項12から50の内のいずれか一つに記載の燃料電池用電極において、前記炭素物質として、カーボンナノチューブ、炭素微粉末、炭素繊維、フラーレン、及びナノカプセルの内の少なくとも一種と前記集合体とを有する凝集体を含むことを特徴とする燃料電池用電極。

52. 請求項12から51の内のいずれか一つに記載の燃料電池用電極を用いたことを特徴とする燃料電池。

53. 請求項52に記載の燃料電池において、白金族金属及びまたはその合金を触媒物質として用いたことを特徴とする燃料電池。

54. 請求項12から51の内のいずれか一つに記載の燃料電池用電極において、炭素物質と固体高分子電解質とで複合体を形成していることを特徴とする固体高分子型燃料電池用電極。

55. 請求項54に記載の固体高分子型燃料電池用電極を用いたことを特徴とする固体高分子型燃料電池。

56. 固体高分子電解質膜の両面に電極を配した固体高分子型燃料電池において、前記電極のうち少なくとも一方の電極は、触媒物質を担持した炭素物質と固体高分子電解質を含む触媒層を、ガス拡散層の片面に形成した電極であって、前記触媒層における炭素物質として、炭素原子からなる六員環が回転体形状を構成し、該回転体形状の少なくとも一端が閉じた炭素分子が、少なくとも一種集合した集合体を用いることを特徴とした固体高分子型燃料電池。

57. 固体高分子電解質膜の両面に電極を配した固体高分子型燃料電池において、前記電極のうち少なくとも一方の電極は、触媒物質を担持した炭素物質と固体高分子電解質を含む触媒層を、ガス拡散層の片面に形成した電極であって、前記触媒層における炭素物質として、炭素原子からなる六員環から構成される回転体形状の炭素分子が、少なくとも一種球状に集合した集合体を用いることを特徴とした固体高分子型燃料電池。

58. 請求項55から57の内のいずれか一つに記載の固体高分子型燃料電池において、白金族金属及び、またはその合金を触媒物質として用いることを特徴とする固体高分子型燃料電池。

59. 少なくとも触媒物質を担持した炭素物質を有する燃料電池用電極において、前記炭素物質として、カーボンナノホーン集合体を含むことを特徴とする燃料電池用電極。

60. 請求項59に記載の燃料電池用電極において、前記炭素物質が少なくとも触媒物質を担持し、該炭素物質が固体高分子電解質と一体化していることを特徴とする燃料電池用電極。

61. 請求項59または60に記載の燃料電池用電極において、前記カーボンナノホーン集合体は、少なくともカーボンナノホーンが集合したものであることを特徴とする燃料電池用電極。

62. 請求項59から61の内のいずれか一つに記載の燃料電池用電極において、前記カーボンナノホーン集合体は、少なくともカーボンナノホーンが球状に集合したものであることを特徴とする燃料電池用電極。

63. 請求項59から62の内のいずれか一つに記載の燃料電池用電極において、前記カーボンナノホーン集合体は、少なくともカーボンナノホーンが放射

状に集合していることを特徴とする燃料電池用電極。

64. 請求項59から63の内のいずれか一つに記載の燃料電池用電極において、前記カーボンナノホーン集合体として、カーボンナノチューブを含むことを特徴とする燃料電池用電極。

65. 請求項59から64の内のいずれか一つに記載の燃料電池用電極において、前記カーボンナノホーン集合体の少なくとも表面に、少なくとも触媒物質を担持し、かつ、前記カーボンナノホーン集合体が固体高分子電解質と一体化していることを特徴とする燃料電池用電極。

66. 請求項59から65の内のいずれか一つに記載の燃料電池用電極において、前記炭素物質として、前記カーボンナノホーン集合体が複数凝集してなる2次集合体を含むことを特徴とする燃料電池用電極。

67. 請求項66に記載の燃料電池用電極において、前記2次集合体の内部に少なくとも触媒物質が担持され、かつ該2次集合体が固体高分子電解質と一体化していることを特徴とする燃料電池用電極。

68. 請求項59から67の内のいずれか一つに記載の燃料電池用電極において、前記カーボンナノホーンは、単層であることを特徴とする燃料電池用電極。

69. 請求項59から68の内のいずれか一つに記載の燃料電池用電極において、前記カーボンナノホーンは、複層であることを特徴とする燃料電池用電極。

70. 請求項59から69の内のいずれか一つに記載の燃料電池用電極において、前記カーボンナノホーンは、少なくとも一部に不完全部を有することを特徴とする燃料電池用電極。

71. 請求項70に記載の燃料電池用電極において、前記不完全部が、微細孔であることを特徴とする燃料電池用電極。

72. 請求項71に記載の燃料電池用電極において、前記微細孔の開口径が0.3～5nmであることを特徴とする燃料電池用電極。

73. 請求項70に記載の燃料電池用電極において、前記不完全部が、欠落部であることを特徴とする燃料電池用電極。

74. 請求項59から73の内のいずれか一つに記載の燃料電池用電極において、前記カーボンナノホーン集合体は、内部に異物質が混入されていることを

特徴とする燃料電池用電極。

75. 請求項74に記載の燃料電池用電極において、前記異物質は、金属、有機金属化合物、及び無機固体化合物の内のいずれか一種または2種以上であることを特徴とする燃料電池用電極。

76. 請求項59から75の内のいずれか一つに記載の燃料電池用電極において、前記カーボンナノホーン集合体は、少なくとも一部に官能基を有することを特徴とする燃料電池用電極。

77. 請求項59から76の内のいずれか一つに記載の燃料電池用電極において、前記カーボンナノホーン集合体は、少なくともその表面に親水性官能基を有することを特徴とする燃料電池用電極。

78. 請求項59から77の内のいずれか一つに記載の燃料電池用電極において、前記カーボンナノホーン集合体は、少なくとも一部に、複数のカーボンナノホーンが融合した部分を有することを特徴とする燃料電池用電極。

79. 請求項59から78の内のいずれか一つに記載の燃料電池用電極において、前記カーボンナノホーン集合体の少なくとも表面に、少なくとも触媒物質を担持し、かつ該集合体が固体高分子電解質と一体化していることを特徴とする燃料電池用電極。

80. 請求項59から79の内のいずれか一つに記載の燃料電池用電極において、前記炭素物質として、前記カーボンナノホーン集合体が複数凝集してなる2次集合体を含むことを特徴とする燃料電池用電極。

81. 請求項80に記載の燃料電池用電極において、前記カーボンナノホーン集合体が複数融合した部分を有することを特徴とする燃料電池用電極。

82. 請求項80または81に記載の燃料電池用電極において、前記2次集合体の内部に触媒物質が担持され、かつ該2次集合体が固体高分子電解質と一体化していることを特徴とする燃料電池用電極。

83. 請求項59から82のいずれか一項に記載の燃料電池用電極において、前記カーボンナノホーン集合体は、過剰のエネルギーを与えられたものであることを特徴とする燃料電池用電極。

84. 請求項59から83の内のいずれか一つに記載の燃料電池用電極にお

いて、前記カーボンナノホーン集合体は、酸化処理を施されたものであることを特徴とする燃料電池用電極。

８５． 請求項５９から８４の内のいずれか一つに記載の燃料電池用電極において、前記カーボンナノホーン集合体は、超音波処理されたものであることを特徴とする燃料電池用電極。

８６． 請求項５９から８５の内のいずれか一つに記載の燃料電池用電池において、前記カーボンナノホーン集合体は、機械的な力を加えられたことを特徴とする燃料電池用電池。

８７． 請求項５９から８６の内のいずれか一つに記載の燃料電池用電極において、前記カーボンナノホーン集合体は、粉碎されたものであることを特徴とする燃料電池用電極。

８８． 請求項５９から８７の内のいずれか一つに記載の燃料電池用電極において、前記カーボンナノホーン集合体は、酸処理されたものであることを特徴とする燃料電池用電極。

８９． 請求項５９から８８の内のいずれか一つに記載の燃料電池用電極において、前記カーボンナノホーン集合体は、真空中で熱処理されたものであることを特徴とする燃料電池用電極。

９０． 請求項５９から８９の内のいずれか一つに記載の燃料電池用電極において、前記カーボンナノホーンは、軸方向の長さが１０～８０ｎｍであることを特徴とする燃料電池用電極。

９１． 請求項５９から９０の内のいずれか一つに記載の燃料電池用電極において、前記カーボンナノホーンは、軸方向に直交する外径が１～１０ｎｍであることを特徴とする燃料電池用電極。

９２． 請求項５９から９１の内のいずれか一つに記載の燃料電池用電極において、前記カーボンナノホーンは、５０以下のアスペクト比であることを特徴とする燃料電池用電極。

９３． 請求項５９から９２の内のいずれか一つに記載の燃料電池用電極において、前記カーボンナノホーンは、その一端が円錐形状で閉じており、前記円錐の母線と母線のなす角が１５～４０°であることを特徴とする燃料電池用電極。

94. 請求項59から92の内のいずれか一つに記載の燃料電池用電極において、前記カーボンナノホーンは、その一端の円錐形状の頂点が丸まった形状で終端されていることを特徴とする燃料電池用電極。

95. 前記カーボンナノホーン集合体は、前記カーボンナノホーンの円錐形状の頂点が丸まった部分を外側に向けて放射状に集合していることを特徴とする請求項94に記載の燃料電池用電極。

96. 請求項59から95の内のいずれか一つに記載の燃料電池用電極において、前記カーボンナノホーン集合体は、隣接する炭素分子の壁間距離が0.3 nm～1 nmであることを特徴とする燃料電池用電極。

97. 請求項59から96の内のいずれか一つに記載の燃料電池用電極において、前記カーボンナノホーン集合体の外径が、10～200 nmであることを特徴とする燃料電池用電極。

98. 請求項59から97の内のいずれか一つに記載の燃料電池用電極において、前記炭素物質として、カーボンナノチューブ、炭素微粉末、及び炭素繊維の内の少なくとも一種と、前記カーボンナノホーン集合体との混合物を含むことを特徴とする燃料電池用電極。

99. 請求項59から98の内のいずれか一つに記載の燃料電池用電極において、前記炭素物質として、カーボンナノチューブ、炭素微粉末、及び炭素繊維の内の少なくとも一種と、前記カーボンナノホーン集合体とを有する凝集体を含むことを特徴とする燃料電池用電極。

100. 請求項59から99の内のいずれか一つに記載の燃料電池用電極において、前記燃料電池用電極は、炭素物質と固体高分子電解質とで複合体を形成していることを特徴とする固体高分子型燃料電池用電極。

101. 請求項59から99の内のいずれか一つに記載の燃料電池用電極を用いたことを特徴とする燃料電池。

102. 請求項100に記載の固体高分子型燃料電池用電極を用いることを特徴とする固体高分子型燃料電池。

103. 固体高分子電解質膜の両面に電極を配した固体高分子型燃料電池において、前記電極のうち少なくとも一方の電極は、触媒物質を担持した炭素物質

と固体高分子電解質を含む触媒層を、ガス拡散層の片面に形成した電極であって、前記触媒層における炭素物質として、カーボンナノホーン集合体を用いたことを特徴とする固体高分子型燃料電池。

104. 請求項101に記載の燃料電池において、白金族金属及び、またはその合金を触媒物質として用いたことを特徴とする燃料電池。

105. 請求項102または103に記載の固体高分子型燃料電池において、白金族金属及び、またはその合金を触媒物質として用いたことを特徴とする固体高分子型燃料電池。

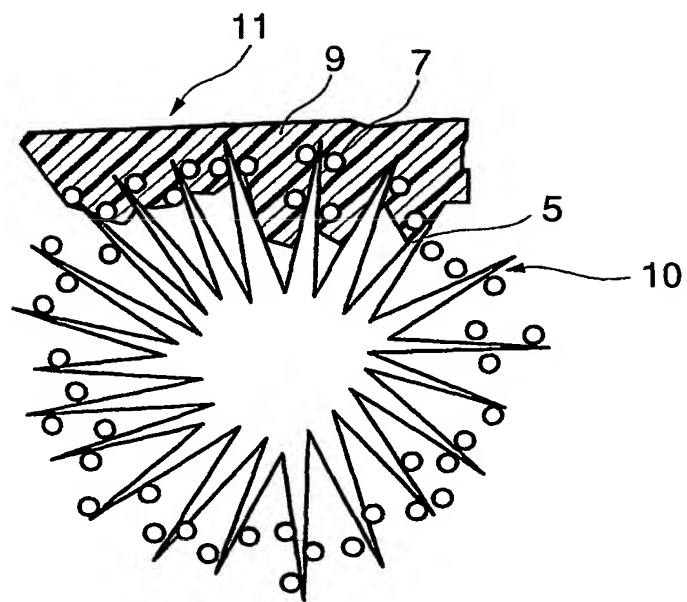
106. 燃料電池を用途として用いることを特徴とするカーボンナノホーン集合体。

107. 燃料電池の電極材料として用いることを特徴とするカーボンナノホーン集合体。

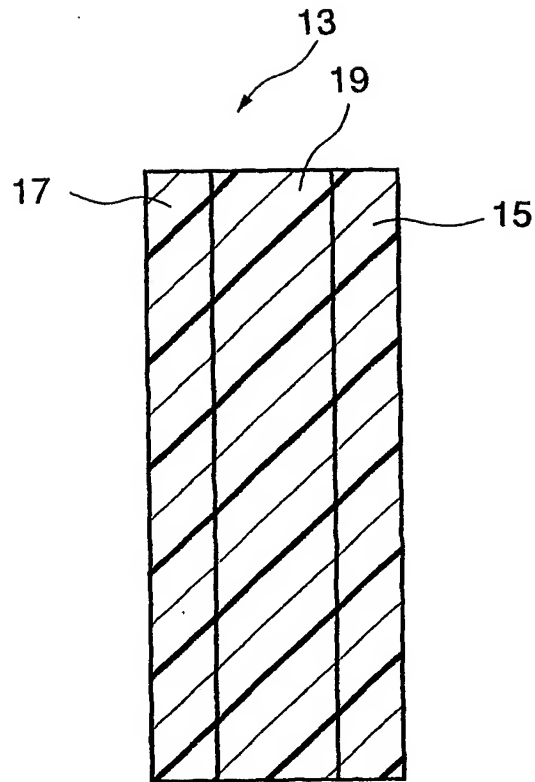
108. 固体高分子型燃料電池を用途として用いることを特徴とするカーボンナノホーン集合体。

109. 固体高分子型燃料電池の電極材料として用いることを特徴とするカーボンナノホーン集合体。

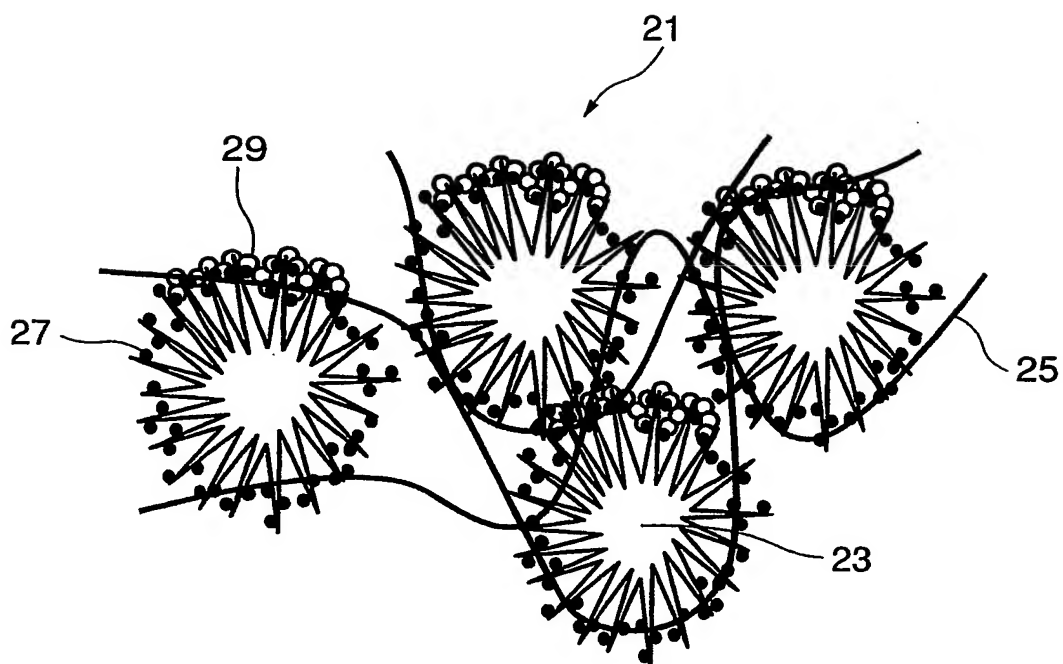
110. 請求項100に記載の固体高分子型燃料電池用電極を用いた固体高分子型燃料電池の製造方法であって、前記カーボンナノホーン集合体を用いた固体高分子電解質－触媒複合電極を固体高分子電解質膜に成形圧着して電極－電解質接合体を作製することを特徴とした固体高分子型燃料電池の製造方法。



第1図



第2図



第3図

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/02619

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01M4/96, H01M4/88, H01M8/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01M4/86-H01M4/98, H01M8/02, H01M8/10, C01B31/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JOIS

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99/40023 A1 (Institut For Energiteknikk), 12 August, 1999 (12.08.99), Whole document & JP 2002-502793 A	106,108
A	JP 2001-64004 A (Japan Science and Technology Corp.), 13 March, 2001 (13.03.01), (Family: none)	1-110

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
12 April, 2002 (12.04.02)

Date of mailing of the international search report  
23 April, 2002 (23.04.02)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01M4/96, H01M4/88, H01M8/10

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01M4/86-H01M4/98, H01M8/02, H01M8/10,  
C01B31/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2002年
日本国登録実用新案公報	1994-2002年
日本国実用新案登録公報	1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
JOIS

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 99/40023 A1 (INSTITUTT FOR ENERGITEKNIKK) 1999. 08. 12, whole document & JP 2002-502793 A	106, 108
A	JP 2001-64004 A (科学技術振興事業団) 2001. 03. 13 (ファミリーなし)	1-110

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12. 04. 02

国際調査報告の発送日

23.04.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高木 康晴

4 X

9275

電話番号 03-3581-1101 内線 3477